Ueber die chemische Wirkung dunkler elektrischer Entladungen auf Kohlenoxyd und kohlenoxydhaltige Gasgemenge.

Von der K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte

Dissertation.

Referent: Prof. Dr. **Wilhelm Muthmann.** Korreferent: Prof. Dr. **Gustav Schultz.**

Vorgelegt von

Ingenieur **Alfred Nowak**
aus Oswiecim (Galizien).

Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1910.

MÜNCHEN 1910.
Druck von Franz X. Seitz.

Ueber die chemische Wirkung dunkler elektrischer Entladungen auf Kohlenoxyd und kohlenoxydhaltige Gasgemenge.

Von der K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte

Dissertation.

Referent: Prof. Dr. **Wilhelm Muthmann.** Korreferent: Prof. Dr. **Gustav Schultz.**

ACAD. LAGD. NAT. BIBL.

Vorgelegt von

Ingenieur **Alfred Nowak**
aus Oswiecim (Galizien).

Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1910.

MÜNCHEN 1910.
Druck von Franz X. Seitz.

Die vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Für die dabei mir gewidmete hilfreiche Unterstützung bin ich Herrn Professor Dr. Hofer zu besonderem Danke verpflichet. Ebenso möchte ich auch an dieser Stelle dem Vorstand des Laboratoriums, Herrn Professor Dr. Muthmann, für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen besten Dank aussprechen.

Einleitung.

Unter den Reaktionen, welche durch dunkle elektrische Entladungen verursacht werden, dürfte wohl die Bildung von Ozon aus Sauerstoff die bekannteste sein. Dies hat seinen Grund darin, dass diese Reaktion nicht nur die älteste ihrer Art, sondern auch die einzige ist, welche in der Industrie praktische Anwendung gefunden hat. Besteht wohl auch kaum die Aussicht, dass noch andere derartige Reaktionen Eingang in die Technik finden, so ist ein eingehendes Studium dieses ebenso schwierigen, wie wenig begangenen Gebietes unserer Wissenschaft dennoch von grossem Interesse, ganz abgesehen von der Bedeutung, welche ihm von mancher Seite für die physiologische Chemie als ein wichtiger Faktor bei der Kohlensäureassimilation der Pflanze zugeschrieben wird. Unter der verhältnismässig geringen Zahl von Forschern, welche der chemischen Wirkung dunkeler elektrischer Entladungen ihre Aufmerksamkeit widmeten, ist als erster Berthelot zu nennen, der bei Bearbeitung dieses Gebietes nicht nur die gasförmigen sondern auch zahlreiche flüssige und feste organische Körper in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen hat. Einzelne dieser Untersuchungen ermangeln jedoch vielfach einer eingehenden Behandlung, so dass den aus ihnen gezogenen Folgerungen über den Verlauf der Reaktionen und die Natur der dabei gebildeten Reaktionsprodukte häufig eine exakt wissenschaftliche Begründung fehlt. In einzelnen seiner

Arbeiten richtete Berthelot sein Hauptaugenmerk auf die Frage, ob und in welchem Masse sich der Stickstoff an derartigen Reaktionen beteiligt. Dagegen lässt er zahlreiche Fragen über einfachere Vorgänge offen.

Trotz der Lückenhaftigkeit seiner Arbeiten kommt ihm nichtsdestoweniger das Verdienst zu, dem forschenden Chemiker nicht nur ein neues Arbeitsfeld erschlossen, sondern ihm auch durch seine zahlreichen und vielseitigen Studien wertvolle Fingerzeige und Anregungen zum Ausbau des von ihm in Angriff genommenen Gebietes gegeben zu haben.

Weitere Arbeiten über diesen Gegenstand stammen von Hemptinne, Maquenne und schliesslich Losanitsch und Jovitschitsch. Während die beiden erstgenannten Forscher zum grössten Teil höher zusammengesetzte Körper der organischen Chemie zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht haben, verdanken wir den Arbeiten der beiden letzteren die Kenntnis zahlreicher neuer Synthesen aus Gasen.

Im Gegensatz zu den bisher Genannten, welche sich der Arbeitsweise Berthelots anschliessen, so dass den von ihnen gewonnenen Resultaten nur ein geringes Mass von Genauigkeit zukommt, behandelte Löb den Gegenstand von einem anderen Gesichtspunkt: von einer verhältnismässig geringen Zahl, meist in den Grundzügen schon bekannter Reaktionen, sucht er nicht nur die Natur der gewonnenen Produkte unzweifelhaft festzustellen, sondern auch die sich abspielenden Prozesse analytisch genau zu verfolgen. Dabei zieht er hauptsächlich jene Reaktionen in den Kreis seiner Untersuchungen, welche in dem schon eingangs erwähnten Sinne im Pflanzenleben eine Rolle spielen dürften.

Was die vorliegende Arbeit anbelangt, so war ich bestrebt, der Arbeitsweise Löbs möglichst zu folgen. Bezüglich

der behandelten Prozesse beschränkte ich mich jedoch nur auf solche, bei denen Wasserdampf vollkommen ferngehalten wird und die sich bei Kohlenoxyd und dessen Gemischen mit Wasserstoff und Methan abspielen.

Da es sich also bei meinen Versuchen um vollkommen trockene Gase handelte, war ich genötigt, die Arbeitsweise Löbs diesen Bedingungen anzupassen.

Bei der schon im allgemeinen noch wenig ausgebildeten Methodik, der Abhängigkeit der gewonnenen Resultate von Einflüssen, welche sich noch derzeit auch der schärfsten Beobachtung entziehen und endlich infolge der erwähnten Art meiner Untersuchungen, kann auch diese Arbeit keinen Anspruch darauf machen, eine erschöpfende Darstellung dieses wenn auch nur eng begrenzten Gebietes gegeben zu haben, und soll nur einen kleinen Beitrag zur Erkenntnis einiger solcher Erscheinungen liefern.

Allgemeines.

In den nun folgenden Zeilen mögen einige allgemeine Bemerkungen über die durch die Art meiner Versuche bedingte Apparatur und Arbeitsweise vorausgeschickt werden, um bei der Behandlung der Versuche selbst überflüssige Wiederholungen zu vermeiden. Jene Apparate und Methoden jedoch, welche in besonderen Fällen nur vorübergehend Anwendung gefunden haben, sollen dagegen an der diesbezüglichen Stelle der Abhandlung beschrieben werden.

I. Apparatur. Im ganzen Verlaufe der vorliegenden Arbeit wurden zur Erzeugung der dunkelen elektrischen Entladungen hauptsächlich zwei Apparate zur Anwendung gebracht:

Erstens die Berthelotsche Röhre, deren Beschaffenheit als bekannt vorausgesetzt werden darf und welche hauptsächlich für die Vorversuche, zur allgemeinen Orientierung über die günstigsten Versuchsbedingungen verwendet wurde.

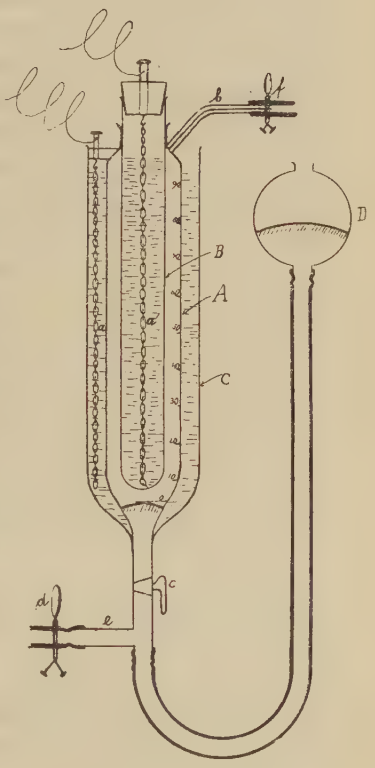
Zweitens der Löbsche Apparat, den ich von nun ab, dem Vorschlage Losanitsch's entsprechend, der Kürze wegen als »Elektrisator« bezeichnen will. Dieser zuerst von Löb angewendete Apparat musste jedoch meinen Zwecken entsprechend modifiziert werden.

Die Bedingungen, die er zu erfüllen hatte, waren folgende:

1. Das Gas muss in ihm vollkommen frei von Wasserdampf gehalten werden.
2. Muss es im Apparat gemessen werden können und weiters muss sich auch jede Volumveränderung des Gases bestimmen lassen.
3. Es muss schliesslich die Möglichkeit geboten sein, das Gas auch in kontinuierlichem Strom leiten zu können.

Obigen Bedingungen entsprach ein Apparat von folgender Beschaffenheit.

In ein weites, in 100 cm^3 geteiltes Rohr A, welches sich an seinem unteren Ende verjüngt und in ein enges Rohr übergeht, ist ein zweites engeres, unten geschlossenes Rohr B eingeschliffen, und zwar so, dass der Abstand zwischen den beiden Glaswänden 4 mm beträgt. Die Teilung am weiteren Rohr entspricht dem Volumen des Raumes, welcher durch die beiden Rohre gebildet wird. In diesem Raume spielt sich die Reaktion ab, weshalb ich ihn kurz als Reaktionsraum bezeichnen will. Das graduierte Rohr A ist von einem noch weiteren unten angeschmolzenen, oben offenen Rohr C umgeben. Der durch diese beiden letzteren Rohre gebildete Raum sowie das innerste Rohr B sind mit einer verdünnten Natriumsulfatlösung gefüllt, in welche je eine Messingkette a und a′ eingehängt ist. Diese beiden Ketten dienen als Stromzuführung und sind durch gut isolierte Leitungsdrähte mit je einer Klemme der Stromquelle verbunden. Das enge Rohr, in welches das graduierte Rohr A unten übergeht, hat einen Glashahn c. Unterhalb desselben ist ein seitliches, durch Schlauch und Quetschhahn d verschliessbares Rohr e angeschmolzen. Von dem so gebildeten T-Stück ist der andere, in die Achse der graduierten Röhre fallende Schenkel durch einen dicken Gummischlauch mit einer Niveaukugel D verbunden. Diese sowie der Schlauch sind mit Quecksilber



gefüllt, so dass durch dasselbe der Reaktionsraum nach unten abgeschlossen erscheint. Am oberen Ende des Reaktionsraumes ist an die graduierte Röhre noch eine Kapillare b angeschmolzen, welche durch den Quetschhahn f verschliessbar ist. Um den Reaktionsraum mit einem bestimmten Gasgemenge zu füllen, welches daselbst der Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladungen unterworfen werden soll, wird folgendermassen vorgegangen: Zuerst wird Hahn c und Quetschhahn f geöffnet und hierauf die Niveaukugel D so weit gehoben, dass das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber den Reaktionsraum sowie die Kapillare b vollkommen ausfüllt. Nun wird an diese Kapillare der betreffende Gasbehälter angeschlossen und durch darauffolgendes Senken der Niveaukugel so viel Gas in den Reaktionsraum gesaugt als dem gewünschten Prozentgehalt entspricht. In gleicher Weise können hierauf aus einem zweiten, dritten u. s. f. Gasbehälter noch andere Gase in beliebiger Menge in den Reaktionsraum gebracht werden. Man ist auf diese Art also imstande, jedes beliebige Gasgemenge im Reaktionsraum herzustellen. In den meisten Fällen jedoch lässt sich eine weniger umständliche Methode des Füllens in Anwendung bringen. Genügt es nämlich, ein nur angenähertes Mischungsverhältnis der Gase anzuwenden, so kann ein diesem entsprechendes Gasgemisch für sich in einem Gasbehälter hergestellt werden, so dass es dann gleich in grösseren Mengen zur Verfügung steht. Das genaue Mengenverhältnis wird dann nachträglich durch Gasanalyse bestimmt. Das Füllen des Apparates mit dem Gasgemenge erfolgt in diesem Falle zweckmässig in der Weise, dass man das Quecksilber bis zu einem beliebigen Punkte unterhalb des seitlichen Rohres e senkt und durch dieses Rohr bei gleichzeitig geöffnetem Quetschhahn f so lange das Gas in den Apparat einleitet, bis die Analyse des bei b austretenden Gases anzeigt, dass die Luft vollständig aus dem Apparat verdrängt ist. Nun wird das Quecksilberniveau bis zur Marke 0 gehoben, und der Quetschhahn f geschlossen. Da das Volumen des Reaktionsraumes von **0** bis zur Kapillare

100 cm^3 beträgt, so werden jedesmal 100 cm^3 des Gases der Reaktion unterworfen. Bei dieser Arbeitsweise ist die Möglichkeit gegeben, mehrere Versuche in rascher Aufeinanderfolge ausführen zu können. Bei den Versuchen tritt je nach der Natur der dabei stattfindenden Reaktionen eine mehr oder minder starke Volumkontraktion ein, welche ein Aufsteigen des Quecksilbers im Reaktionsraum zur Folge hat. Dies würde schliesslich zu einem Kurzschluss zwischen den beiden Belegungen des Apparates führen. Um dies zu vermeiden, wird während des Stromdurchganges der Hahn c geschlossen gehalten, wodurch das Quecksilber am Aufsteigen verhindert ist. Damit jedoch während des Versuches das Fortschreiten der Reaktion verfolgt werden kann, wird in regelmässigen Zwischenräumen, z. B. jede halbe Stunde, der Strom unterbrochen und nachdem man einige Zeit gewartet, bis sich der Reaktionsraum auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, wird der Hahn c geöffnet und die Kontraktion abgelesen. Hierauf wird durch entsprechendes Tiefersenken der Niveaukugel das Quecksilber wieder auf 0 gebracht und durch Einschalten des Stromes die Reaktion weiter fortgesetzt. Da also während der ganzen Versuchsdauer das Volumen konstant gehalten wird, die in der Folge betrachteten Reaktionen aber meist unter Volumkontraktion verlaufen, so nimmt der Druck der reagierenden Gase während der Reaktion im gleichen Masse ab. Handelt es sich bei einem Versuche nicht um die Erforschung der quantitativen Verhältnisse der Reaktion, sondern um die Anreicherung der flüssigen und festen Reaktionsprodukte, behufs ihrer näheren Untersuchung, so kann diese Anreicherung im Reaktionsraum durch kontinuierlichen Ersatz der bei der Reaktion aufgebrauchten Gasmenge, also bei konstantem Druck geschehen, und zwar in der Weise, dass während der ganzen Versuchsdauer das Quecksilberniveau unterhalb der seitlichen Röhre e gehalten wird und diese Röhre an den Gasbehälter angeschlossen bleibt. Auf diese Art gewinnt man jedoch in den meisten Fällen nicht die primären Reaktionsprodukte, da dieselben,

selbst bei kurzem weiteren Verbleib im Apparat, sich weiters an der Reaktion beteiligen. Diese Tatsache, welche die Hauptschwierigkeit derartiger Untersuchungen bildet, lässt sich bei festen und flüssigen Reaktionsprodukten zum Teil dadurch umgehen, dass man die Versuchsdauer möglichst abkürzt und dafür eine entsprechende grössere Zahl von Versuchen macht.

Die Reaktionsprodukte werden nach jedem Versuch mit einem geeigneten Lösungsmittel aus dem Apparat gespült und die Lösungen bis zu der für die Untersuchung erforderlichen Menge gesammelt. Infolge der kurzen Versuchsdauer ist naturgemäss die Ausbeute bei jedem einzelnen Versuch nur eine minimale und es muss daher mitunter eine sehr grosse Zahl von Versuchen unternommen werden, um überhaupt eine nennenswerte Menge an Reaktionsprodukten zu gewinnen. Da überdies nach jedesmaligem Ausspülen der Apparat wieder vollkommen demontiert, hierauf ausgetrocknet und zusammengestellt werden muss, gestaltet sich die ganze Arbeitsweise recht langwierig und wenig bequem. Wegen der Notwendigkeit, den Apparat öfter zu reinigen, wurde auch, wie schon erwähnt, das innere Rohr B an das graduierte Rohr A nicht oben angeschmolzen, sondern mit demselben durch einen Schliff d verbunden. Die Dichtung des Schliffes geschah anfänglich mit Graphit, später wurde Vaseline benützt, aber damit nur der obere Teil des Schliffes eingerieben, um zu vermeiden, dass etwa Teilchen des Vaselins in den Reaktionsraum gelangen. Durch eine Schraubenverbindung wurde das Rohr B festgehalten, so dass durch den Auftrieb des Quecksilbers beim Füllen des Reaktionsraumes keine Lockerung des Schliffes stattfinden konnte.

Einfacher gestalten sich die Verhältnisse, wenn es sich darum handelt, die gasförmigen Reaktionsprodukte einer weiteren Reaktion zu entziehen. Man hat dann nur das Gas in kontinuierlichem Strom der Einwirkung der Entladungen zu unterwerfen, indem man es bei e in den Apparat eintreten und bei b aus demselben austreten lässt. In hinter b

geschalteten Absorptionsgefässen, welche mit geeigneten Absorptionsflüssigkeiten beschickt sind, können die gasförmigen Reaktionsprodukte festgehalten und aufgespeichert werden. Zu derartigen »Durchleitungsversuchen«, bei denen die Kontraktion natürlich nicht beachtet werden kann, lässt sich übrigens die Berthelotsche Röhre ebensogut wie der Elektrisator anwenden.

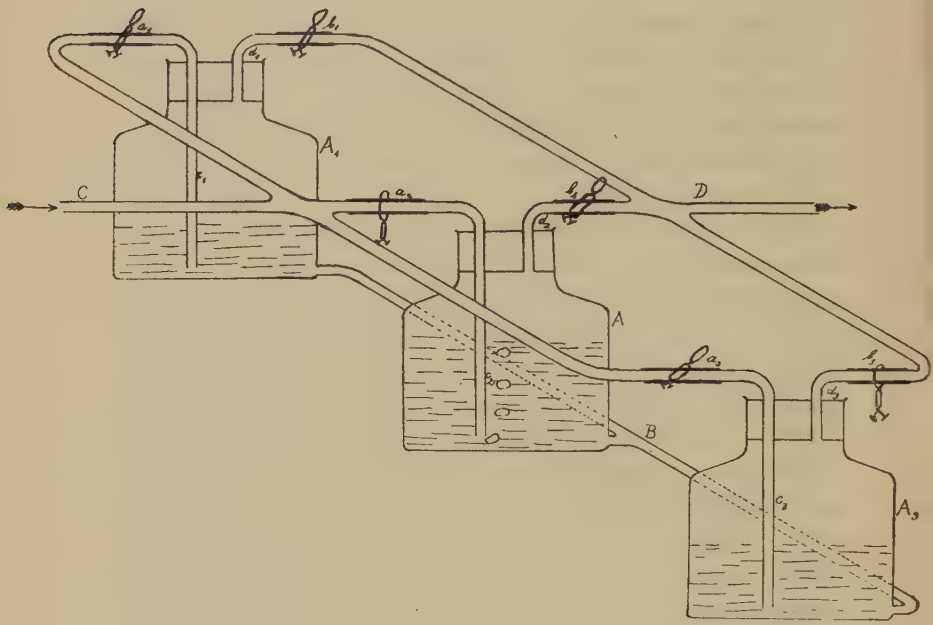
Was die Stromquelle anbelangt, so wurden die Versuche gewöhnlich mit einem Transformator, welcher sinusförmigen Wechselstrom mit einer Maximalspannung von 10000 Volt lieferte und mit einer Induktionsspule von 15 cm Funkenlänge, die mit Gleichstrom gespeist wurde, ausgeführt.

II. Ausgangsmaterial. Es bedarf wohl keiner weiteren Erörterung, dass die in den Kreis meiner Betrachtung einbezogenen Gase, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan in der sorgfältigsten Weise gereinigt und getrocknet wurden. Besondere Sorgfalt wurde auf die Beseitigung des Sauerstoffes verwendet. Bei der Darstellung und Mischung der Gase lässt sich nämlich der Zutritt von geringen Spuren Luft kaum vermeiden. Während nun der Stickstoff in den dabei in Betracht kommenden geringen Mengen an der Reaktion im Elektrisator nicht teilnimmt, wie ich mich zu überzeugen wiederholt Gelegenheit hatte, reagiert der Sauerstoff erfahrungsgemäss sofort mit und kann selbst in diesen geringen Mengen, um die es sich bei mir handelte, zu unliebsamen Irrtümern in der Deutung der jeweiligen Reaktion Anlass geben. Die vollständige Entfernung des Sauerstoffes gelingt ohne weiters mit Hilfe eines von Herrn Professor Hofer empfohlenen Absorptionsapparates, dessen Prinzip in den folgenden Zeilen erörtert werden möge.

Da der Sauerstoff von den dafür geeigneten Absorptionsmitteln nur sehr langsam aufgenommen wird, war für die Konstruktion des Apparates massgebend, dass derselbe es gestattet, das Gas möglichst lange mit dem Absorptionsmittel in Berührung zu lassen. Diese Forderung liess sich in der Weise erfüllen, dass an Stelle einer Reihe von hinter-

einander geschalteten Absorptionsflaschen drei grössere unter tubulierte Flaschen A_1, A_2, A_3 nebeneinander geschaltet wurden.

Der Hals jeder Flasche ist mit einem doppelt gebohrten Gummistopfen verschlossen, durch welchen ein langes Rohr, das bis auf den Boden der Flasche reicht, und ein kürzeres



Rohr, das knapp unter dem Hals der Flasche endigt, geführt sind. Sowohl die drei langen Rohre c_1, c_2, c_3 als auch die drei kurzen d_1, d_2, d_3 sind durch entsprechende T-Stücke und Schlauchverbindungen mit je einem gemeinsamen Rohr verbunden und jedes Rohr ist für sich durch Quetschhähne a_1, a_2, a_3 beziehungsweise b_1, b_2, b_3 verschliessbar. Durch das den drei langen Röhren gemeinsame T-Rohr C werden die sauerstoffhaltigen Gase dem Apparat zugeleitet, während sie ihn durch das zweite, den drei kurzen Röhren gemeinsame T-Rohr D von Sauerstoff befreit, verlassen. Die drei Flaschen sind an

den unten befindlichen Tuben durch ein T-Rohr B miteinander verbunden und enthalten die Absorptionsflüssigkeit, als welche eine alkalische Natriumhydrosulfitlösung verwendet wurde. Um die Funktion des Apparates zu erkennen, denken wir uns denselben in der Weise vorbereitet, dass die mittlere Flasche A_2 fast vollkommen mit der Absorptionsflüssigkeit gefüllt ist, während in den beiden anderen Flaschen nur der Boden bis über die Tuben von derselben bedeckt wird. Werden die Quetschhähne a_2 und b_3 geöffnet, so strömt das Gas durch das lange Rohr c_2 in den Apparat und muss dann in Form von Blasen die ganze Flüssigkeitssäule in A_2 emporsteigen. Auf diesem Wege wird schon ein Teil des Sauerstoffes zur Absorption gebracht. Die von dem Gas verdrängte Flüssigkeit strömt durch den unteren Tubus der Flasche A_2 nach A_3 über, wo sie ihrerseits das darin befindliche Gas durch das kurze Rohr d_3 in das Ableitungsrohr D verdrängt. Ist schliesslich die Flasche A_3 nahezu mit der Flüssigkeit gefüllt, so werden die Quetschhähne a_2 und b_3 geschlossen und dafür a_3 und b_1 geöffnet. Dadurch füllt sich A_3 mit dem zugeleiteten Gas, während das in A_1 befindliche Gas in die Leitung getrieben wird. Während dieser Zeit steht das zu Beginn des Versuches in die Flasche A_2 eingeleitete Gas mit der Absorptionsflüssigkeit in Berührung und hat Gelegenheit, seinen Sauerstoff vollständig abzugeben, was sich durch öfteres Schütteln noch befördern lässt. Wenn nun die Hähne a_3 und b_1 geschlossen, dafür a_1 und b_2 geöffnet werden, so tritt das vollkommen sauerstofffreie Gas aus A_2 in die Leitung über. Durch Fortsetzung der geschilderten Operationen erhält man einen gleichmässigen Gasstrom, der den drei Flaschen der Reihe nach entnommen wird.

III. Versuchsmethoden. Bei jeder Versuchsreihe wurde zunächst ein Vorversuch in der Berthelotschen Röhre gemacht. Derselbe sollte über die Art der bei der betreffenden Reaktion auftretenden Produkte sowie über die dafür günstigsten Stromverhältnisse und sonstigen Versuchsbedingungen Aufschluss

geben. Hierauf folgen Versuche im Elektrisator, welche so lange fortgesetzt werden, bis keine weitere Kontraktion des Gasvolumens festgestellt werden konnte (Dauerversuche). Dieselben ergeben aus den in regelmässigen Zeitintervallen gemessenen Kontraktionsveränderungen Anhaltspunkte über den Verlauf der Reaktion bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes. An diese Versuche schliesst sich eine Reihe solcher von mehr oder minder kurzer Dauer behufs Studiums der Reaktion mittels der Gasanalyse an. Die weiteren Versuche, welche den Zweck hatten, das zum Studium der Reaktionsprodukte erforderliche Material zu liefern, waren je nach den aus den vorausgegangenen Untersuchungen gezogenen Vermutungen von Fall zu Fall verschieden (Dauerversuche, Durchleitungsversuche etc.).

IV. Analytische Methoden. Bezüglich der gasanalytischen Bestimmungen möchte ich nur erwähnen, das dieselben mittels der Hempelschen Apparatur ausgeführt wurden. Als Sperrflüssigkeit der Gasbürette wurde Quecksilber gewählt. Handelte es sich jedoch um längere Versuchsreihen und hatte ich mich durch die ersten Gasanalysen unter Anwendung der Quecksilberbürette überzeugt, dass keine Gase vorhanden sind, welche von Wasser absorbiert werden oder mit Wasser reagieren, so wurde für die weiteren Analysen, der bequemeren Handhabung wegen, die Wasserabsperrung gewählt.

Ueber die analytische Behandlung der flüssigen und festen Reaktionsprodukte lässt sich vom allgemeinen Gesichtspunkt wenig sagen. In den meisten Fällen war ich zur Identifizierung der einzelnen Substanzen auf wenige charakteristische Reaktionen, die Kristallform und in günstigsten Fällen, die Bestimmung des Schmelzpunktes angewiesen. Infolge der meist minimalen Ausbeuten und des Mangels an brauchbaren Trennungsmethoden für die einzelnen chemischen Individuen war ich leider kein einziges Mal in der Lage, die Zusammensetzung derselben auf Grund der organischen Elementaranalyse zu bestimmen.

Versuche mit Kohlenoxyd.

Als erster hat Berthelot die Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladungen auf Kohlenoxyd studiert und dabei die Bildung eines braunen amorphen Produktes beobachtet, das er unter Zugrundelegung der Reaktionsgleichung

$$5\,CO = C_4O_3 + CO_2$$

als Kohlensuboxyd bezeichnet. Ein Vorversuch bestätigte mir die Beobachtung Berthelots, denn nach einer Versuchsdauer von ca. 3 Stunden konnte ich einen gelbbraunen, später immer dunkler werdenden Beschlag in der Röhre beobachten. Wurde das Gas, nachdem es der Reaktion unterworfen worden war, in Kalkwasser geleitet, so trat alsbald eine merkliche Trübung ein, was auf die Gegenwart von Kohlensäure schliessen lässt. In der Tat erwies sich auch der abgesetzte Niederschlag als kohlensaurer Kalk, denn auf Zusatz einer Säure brauste derselbe unter Kohlensäureentwicklung auf. Eine weitere qualitative Untersuchung des Reaktionsgases ergab, dass dasselbe ausser dem ursprünglichen Kohlenoxyd und dem gebildeten Kohlendioxyd keine anderen, etwa neugebildeten Bestandteile enthielt. Um die Reaktion näher zu erforschen, wurde eine Reihe von Dauerversuchen bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes vorgenommen. (Siehe Tabelle S. 18.)

Aus umstehender Tabelle ist folgendes ersichtlich:

Die Kontraktion nimmt anfangs rasch zu, so dass sie nach einer Stunde bereits 5 bis 6% beträgt. Von da ab erfolgt die Zunahme langsamer und hört schliesslich nach Ablauf von ca. 10 Stunden völlig auf. Die Reaktion geht also anfangs am raschesten, später immer träger vor sich, bis endlich nach 10 Stunden ein Gleichgewichtszustand eintritt. Unter Anwendung des Transformators verläuft die Reaktion etwas langsamer als mit dem Induktorium. Es empfahl sich

Transformator		Induktorium	
Zeitdauer in Stunden	Kontraktion in % des urspr. Volumens	Zeitdauer in Stunden	Kontraktion in % des urspr. Volumens
1	5	1	6
1,5	6	2	8
2	7,5	4	13,5
3,5	12	7	16,5
5	14	10	18,5
7	16	12	19
8	18	14	19
9	19	16	19
10	20		
12	20		

also, für die weiteren Versuche das Induktorium zu verwenden und die Versuchsdauer nicht über drei Stunden auszudehnen, weil ja die Reaktion dann nur mehr sehr langsam fortschreitet. Da die Verlangsamung zeitlich mit dem ersten Auftreten des gelbbraunen Produktes zusammenfällt, so scheint es, dass dasselbe auf die weitere Reaktion verzögernd wirkt.

Es wurde nun zur gasanalytischen Verfolgung der Reaktion geschritten. Die Analyse der Gasreste geschah in der Weise, dass die Kohlensäure durch Absorption und das Kohlenoxyd aus der Differenz bestimmt wurde.

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6
Stromverhältnisse	Transformator 8000 V. 10 A.			Induktorium		
Versuchsdauer	4h	9h	12h	4h	4h	15h
Kontraktion .	13%	19%	20%	13%	14%	19%
CO	82,5%	74,7%	73,5%	82,7%	81,5%	74,7%
CO_2	4,5%	6,3%	6,5%	4,3%	4,5%	6,3%
Verschwundenes CO . .	17,5%	25,4%	26,5%	17,3%	18,5%	25,3%
Verhältnis verschw. CO : gebild. CO_2 .	17,5:4,5 = 4:1	25,3:6,3 = 4:1	26,6:6,5 = 4:1	17,3:4,3 = 4:1	18,5:4,5 = 4:1	25,3:6,3 = 4:1

Es ergibt sich bei allen Versuchen das Verhältnis des verschwundenen Kohlenoxyds zur gebildeten Kohlensäure 4 : 1. Versucht man auf Grund dieser Beziehung eine Reaktionsgleichung zu konstruieren, so gelangt man zu folgendem Resultat: $4\,CO = C_3O_2 + CO_2$, also zu einem anderen Reaktionsverlauf, als von Berthelot angenommen wurde. Soll derselbe den Tatsachen entsprechen, so muss unter den Reaktionsprodukten ein Körper von der Zusammensetzung C_3O_2 zu finden sein.

Ein solcher Körper ist bereits bekannt und ist von Diels und Wolf durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Malonsäureäthylester erhalten worden. Dieser Körper wurde von den beiden Forschern als Kohlensuboxyd bezeichnet, also gleich mit dem von Berthelot angenommenen Reaktionsprodukt genannt. Der von Diels und Wolf erhaltene Körper ist ein übelriechendes Gas, welches leicht in harzige braune Produkte übergeht. Jene von mir oben aufgestellte Gleichung hat aber nur dann Geltung, wenn $C_3\,O_2$ nicht gasförmig ist. Die Untersuchung der Gase lehrte auch, dass ausser Kohlenoxyd und Kohlensäure kein weiterer Bestandteil vorhanden ist. Es ist demnach anzunehmen, dass das C_3O_2 sofort bei seiner Entstehung sich weiter verändert und in ein Verharzungsprodukt übergeht. Diels und Wolf wiesen auch auf die Möglichkeit hin, dass die von ihnen erhaltenen braunen Produkte mit dem C_4O_3 Berthelots identisch sind. Sie haben nämlich gefunden, dass bei der Verharzung des C_3O_2 kohlenstoffärmere Produkte von braunroter Farbe entstehen, welche in ihrer Zusammensetzung der Formel C_4O_3 nahekommen. Um solche kann es sich jedoch nach dem Ergebnis meiner Analysen nicht handeln, sondern nur um Körper, welche durch Anlagerung mehrerer C_3O_2-Moleküle entstanden sind. Die Bildung solcher Körper ist von Diels und Wolf auch beobachtet worden, und da dieselben von ihnen als gelbbraun gefärbt beschrieben wurden, so gewinnt meine Vermutung an Wahrscheinlichkeit.

Um mir über den vermutlichen Verlauf der Reaktion

Gewissheit zu verschaffen, hatte ich nun mein Hauptaugenmerk darauf zu richten, das noch nicht verharzte C_3O_2 zu fassen oder aber wenigstens einen sicheren Beweis für sein intermediäres Auftreten zu erbringen.

Nach einer späteren Untersuchung von Diels ist zwar das C_3O_2 in reinem Zustand ziemlich beständig, doch sind bei meinen Versuchen Umstände genug im Spiele, welche die Zersetzung des C_3O_2 verursacht haben könnten, so vor allem die mit der dunkelen elektrischen Entladung Hand in Hand gehende Temperaturerhöhung, sowie auch die fortgesetzte Einwirkung der Entladung selbst. Um also zu dem oben gegebenen Ziele zu gelangen, mussten bei den weiteren Versuchen jene Einflüsse vermieden werden. Um ein Ansteigen der Temperatur während des Versuches zu verhindern, wurden von Zeit zu Zeit Eisstücke in die Natriumsulfatlösung eingeworfen. Dennoch trat nach drei Stunden der braune Beschlag auf. Aber auch bei ganz kurzer Versuchsdauer, bei der eine Temperaturerhöhung überhaupt nicht beobachtet werden konnte, musste sich das C_3O_2 schon verändert haben, denn die Analyse der Reaktionsgase ergab z. B. nach $^1/_4$ Stunde folgende Werte:

Kontraktion	2,0%
CO	97,4 „
CO_2 . , ...	0,6 „

somit verschwundenes CO : gebildetes $CO_2 = 2{,}6 : 0{,}6 = 4 : 1$. Dies könnte aber nicht der Fall sein, wenn sich C_3O_2 als Gas vorfände, da dann dasselbe mit der Kohlensäure mitbestimmt worden wäre, so dass die Gasanalyse andere Werte hätte ergeben müssen.

Die Annahme, dass eine Verharzung in so frühem Stadium eintritt, hat das Auffallende an sich, dass ja die Bildung des braunen Produktes immer erst viel später, nach drei Stunden, zu beobachten ist. — Eine Erklärung dafür findet sich aber sofort, wenn man vor diesem Zeitpunkt die Reaktion unterbricht und das Innere des Elektrisators mit

Wasser ausspült. Man erhält so eine gelbliche Lösung, welche sich durch nichts als durch ihre stärkere Verdünnung von der später zu besprechenden wässerigen Lösung des sichtbaren braunen Produktes unterscheidet. Dasselbe ist also entweder auch schon in den früheren Stadien der Reaktion vorhanden und entzieht sich nur infolge seiner geringen Menge der Beobachtung oder aber bilden sich vorerst weniger stark gefärbte Substanzen, welche im späteren Verlauf der Reaktion und auch beim Auflösen im Wasser durch weitere Anlagerung von C_3O_2-Molekülen in den braunen Körper übergehen.

Nachdem die erhöhte Temperatur nicht die Ursache der Verharzung sein kann, bleibt nur die Annahme übrig, dass die andauernde elektrische Einwirkung als solche diese Verharzung verursacht. Um sie möglichst zu vermeiden, hat man den Versuch so anzuordnen, dass das Kohlensuboxyd sofort nachdem es sich gebildet hat, den Reaktionsraum verlässt. Dieser Bedingung entspricht ein Durchleitungsversuch. Bei demselben betrug die Gasgeschwindigkeit 30 Gasblasen pro Minute.

Da nach Diels und Wolf das Kohlensuboxyd bei 7^0 verflüssigt wird, war ich zu der Annahme berechtigt, dass sich dasselbe, falls es sich in den aus dem Apparat austretenden Reaktionsgasen vorfindet, bei ihrem Durchleiten durch ein in fester Kohlensäure gekühltes **U**-Rohr kondensiert. In der Tat zeigte sich bei einem diesbezüglichen Versuch im **U**-Rohr alsbald ein Beschlag von farblosen Tröpfchen, aber selbst nach 8 bis 10stündiger Dauer in einer so geringen Menge, dass an eine Untersuchung desselben nicht zu denken war. Beim Herausnehmen des **U**-Rohres aus dem Kühlgefäss verflüchtigte sich der Beschlag sehr rasch, wobei sich ein äusserst stechender, an Acrolein erinnernder Geruch bemerkbar machte. Auch bei dieser Versuchsanordnung konnte übrigens, wenn auch in geringerem Masse als früher, die Bildung des braunen Harzes beobachtet werden. Wurde die Geschwindigkeit des Gasstromes erhöht, so wurde dadurch die Harzbildung noch

weiter vermindert, ohne dass aber wesentlich bessere Ausbeuten an kondensiertem Beschlag im **U**-Rohr erzielt werden konnten.

Da das Kohlensuboxyd ein ausgeprägtes Additionsvermögen hat, mit Wasser Malonsäure $C_3O_2 + 2H_2O = C_3H_4O_4$ mit $Ca(OH)_2$ das Ca-Salz derselben, und mit Anilin Malonanilid

$$2\,C_6H_5NH_2 + C_3O_2 = \begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$$

liefert, so versuchte ich nun eine dieser Reaktionen zur Identifizierung des Kohlensuboxydes heranzuziehen.

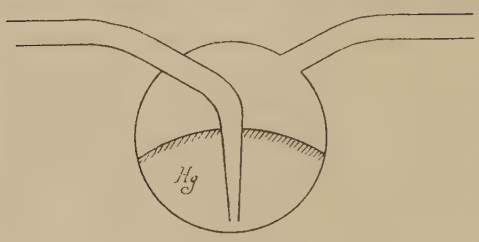
Bei dem Versuch, Wasser als Absorptionsmittel zu verwenden, ergab sich anfänglich die Schwierigkeit, dass beim Anschalten des Absorptionsgefässes an den Apparat, leicht Wasserdampf in den Reaktionsraum eindringt. Unter diesen Umständen tritt aber, wie in anderen Arbeiten nachgewiesen wurde, Bildung von Ameisensäure auf.

Nun haben Diels und Wolf um das C_3O_2 wasserfrei zu erhalten, zwischen den Entwicklungskolben und die Kondensationsvorrichtung ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Kölbchen eingeschaltet, welches auf 300° erhitzt wurde. Ich benützte daher eine ähnliche Anordnung, um das Eindringen von Wasserdampf in den Reaktionsraum zu verhindern. Das Phosphorpentoxyd befand sich mit Glaswolle innig gemischt in einem Kölbchen, welches auf 300° erhitzt wurde. Die aus demselben tretenden Reaktionsgase leitete ich zur Absorption von etwa vorhandenem Kohlenoxyd in Wasser, welches sich in einem Reagenzrohr befand. Bei dieser Anordnung war zu erwarten, dass, falls sich meine Annahme der Bildung von Kohlensuboxyd bestätigt, sich schon im Phosphorpentoxydkölbchen alle jene Beobachtungen machen lassen werden, die dabei von den beiden Forschern gemacht wurden. Dies war auch tatsächlich der Fall:

Beim Durchleiten des Gases durch das Kölbchen färbte sich alsbald das darin befindliche Phosphorpentoxyd braun,

später rotbraun, stellenweise geradezu rot und schliesslich schwarz. Nach Beendigung des Versuches zeigte sich der Inhalt des Kölbchens von einer kohligen Masse überzogen, welche in Wasser unlöslich war. Es sind dies alles Erscheinungen, wie sie nach Angabe von Diels und Wolf das Kohlensuboxyd unter den gleichen Bedingungen zeigt. War aber dadurch eine Stütze mehr für die Richtigkeit meiner Vermutungen gegeben, so konnte anderseits um so weniger auf eine nennenswerte Menge des unveränderten Kohlensuboxydes gerechnet werden, da ja von der an sich geringen Menge desselben, welches mit dem Gasgemenge den Apparat verlässt, nun auch noch der weitaus grösste Teil im P_2O_5-Kölbchen eine Zersetzung erleidet. Das als Absorptionsflüssigkeit dienende Wasser zeigte auch erst nach vierstündiger Versuchsdauer eine deutlich kennbare sauere Reaktion. Aber auch dabei war es noch zweifelhaft, ob dieselbe nicht durch die in den Reaktionsgasen nachgewiesene Kohlensäure oder gar durch vom Gasstrom mitgerissene P_2O_5-Teilchen verursacht wird. Das erstere Bedenken wurde dadurch zerstreut, dass selbst nach längerem Kochen des Wassers die saure Reaktion bestehen blieb. Eine qualitative Analyse ergab ferner die vollständige Abwesenheit von Phosphorsäure. Die sauere Reaktion kann also nur durch eine organische Säure hervorgerufen worden sein. Da Malonsäure mit Kalkwasser einen Niederschlag von Kalziummalonat liefert, so machte ich auch den Versuch, dasselbe aus der mit Kalkwasser versetzten Lösung zu isolieren. Den Ueberschuss von Aetzkalk beseitigte ich durch Einleiten von Kohlensäure in die erwärmte Flüssigkeit, bis sich kein weiterer Niederschlag mehr bildete und filtrierte dann ab. Das Filtrat wurde auf einem Uhrgläschen eingeengt und schliesslich im Exsikkator über Schwefelsäure eindunsten gelassen. Es verblieb ein geringer weisser kristallinischer Rückstand, welcher wegen seiner unbedeutenden Menge nicht weiter untersucht werden konnte. Als ich bei einem weiteren Versuch an Stelle des P_2O_5-Kölbchens ein kleines Quecksilberventil, wie es in umstehender

Figur dargestellt ist, zwischen Elektrisator und Absorptionsgefäss einschaltete, war nicht nur die saure Reaktion des Absorptionswassers nach dem Versuch bedeutend stärker, sondern auf Zusatz von Kalkwasser zu der ausgekochten Lösung trat sofort eine, wenn auch schwache Trübung ein. Bei gleicher Behandlung wie oben erhielt ich feine Kriställchen, welche unter dem Mikroskop mit einem Niederschlag, erhalten durch Fällung einer sehr verdünnten Malonsäurelösung mit Kalkwasser, verglichen wurden. Konnten auch keine charakteristischen Kristallflächen beobachtet werden, so zeigte sich im allgemeinen Habitus der Kriställchen vollkommene Uebereinstimmung.



Dass in der Tat das Kalksalz einer organischen Säure vorliegt, liess sich bei einem zweiten Versuch nachweisen, bei welchem Kalkwasser selbst als Absorptionsmittel verwendet wurde. Der kalziumkarbonathaltige Niederschlag ergab beim Glühen auf dem Platinblech eine teilweise Verkohlung.

Die Identifizierung des Kohlensuboxydes gelang schliesslich durch Ueberführung desselben in Malonanilid. Das aus dem Elektrisator entweichende Reaktionsgas wurde zu diesem Zwecke in eine Lösung von 1 g Anilin in 5 cm^3 Aether eingeleitet. Bei der Einwirkung der Reaktionsgase auf das Anilin hatte sich infolge des Kohlensäuregehaltes derselben kohlensaures Anilin gebildet, welches jedoch sehr unbeständig ist und bei Aufhören des Gasstromes sich wieder zersetzt. Bei längerer Versuchsdauer war die Kapillare, welche zum Einleiten des Gases in die Aether-Anilinlösung diente, von den Kriställchen, die sich besonders in der Umgebung der ausgezogenen Spitze ansetzen, ganz verstopft. Doch lösten

sich dieselben bis auf einen geringen Bruchteil bei Unterbrechung des Gasstromes wieder auf. Erst nach 50stündiger Versuchsdauer war eine grössere Menge der weissen Kriställchen unlöslich zurückgeblieben. Auch in einer frisch bereiteten Aether-Anilinlösung lösten sich dieselben nicht auf. Nach dem Umkristallisieren aus heissem Alkohol ergab sich ihr Schmelzpunkt zu 124°, also nahezu genau als der des Malonanilids. Ein Teil der Kriställchen wurde durch Kochen mit Kalkwasser verseift. Der gebildete Niederschlag wurde nach dem Waschen mit Kalziummalonat unter dem Mikroskop verglichen. Die Kristallformen zeigten vollkommene Uebereinstimmung.

Dass der lösliche Teil des Niederschlages tatsächlich aus Anilinkarbonat besteht, wurde in der Weise nachgewiesen, dass reine Kohlensäure in eine Aether-Anilinlösung eingeleitet wurde. Dabei konnte ebenso wie oben die reichliche Anscheidung weisser Kriställchen beobachtet werden, doch lösten sich dieselben auch bei sehr langem Durchleiten, nach Unterbrechung des Gasstromes, gänzlich auf.

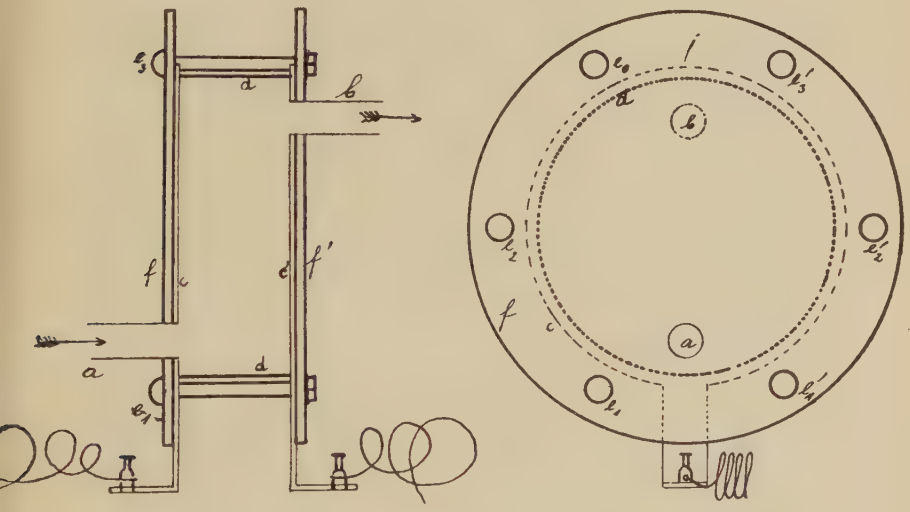
Damit dürfte der Beweis erbracht sein, dass bei der Einwirkung dunkeler elektrischer Entladungen auf Kohlenoxyd primär eine Reduktion desselben zu Kohlensuboxyd unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure stattfindet. Durch die weitere Einwirkung der Entladungen auf das Kohlensuboxyd findet sofort Umwandlung desselben in ein braunes harziges Produkt statt, welches, wie die gasanalytischen Untersuchungen ergeben haben, die Zusammensetzung (C_3O_2) haben muss. Eine Bestätigung dafür durch die organische Elementaranalyse konnte jedoch infolge der geringen Ausbeuten nicht erbracht werden. Ich musste mich also darauf beschränken, die Eigenschaften dieses Körpers zu bestimmen und mit denjenigen der von Diels und Wolf beschriebenen Umwandlungsprodukte des Kohlensuboxyds zu vergleichen. Das von mir erhaltene gelbbraune Produkt ist amorph, klebrig, in Wasser leicht löslich und zeigt saure Reaktion, stimmt also, soweit es sich beurteilen lässt, mit dem von den beiden

Forschern beobachteten ersten Umwandlungsprodukten überein. Eine weitere Umwandlung jedoch in die späteren dunkleren angeblich sauerstoffärmeren Produkte konnte im Elektrisator nicht beobachtet werden und liesse sich auch nicht mit den Ergebnissen meiner Gasanalysen in Einklang bringen. Dagegen scheint sich die wässerige Lösung der von mir erhaltenen Produkte bei längerem Stehen in diesem Sinne zu verändern, denn sie nahm dunklere bis rotbraune Nuancen an und schliesslich trat Abscheidung dunkelbrauner Flocken ein. Der Rückstand nach dem Eindampfen der noch klaren Lösung, sowie auch die getrockneten Flocken bildeten ein schwärzliches, kohliges Pulver, welches sich in Wasser nur mehr zum geringen Teil mit gelber Farbe löste. Nach Diels und Wolf dürfte es sich auch im P_2O_5-Kölbchen um die Bildung solcher Substanzen gehandelt haben. Diese Körper entstehen jedoch nicht im Elektrisator, sondern erst ausserhalb desselben, vermutlich durch einen Oxydationsprozess. Damit wäre auch das abweichende Resultat Berthelots zu erklären, der eben nur diese Körper unter den Händen gehabt haben dürfte. Dafür sprechen auch die Angaben von Diels und Wolf, dass die dunkler gefärbten Produkte in ihrer Zusammensetzung sich der Formel C_4O_3 nähern.

Zum Schluss mögen noch einige Versuche besprochen werden, welche in dem Bestreben, bessere Ausbeuten zu erzielen, gemacht wurden, jedoch leider nicht von dem gewünschten Erfolg begleitet waren. Alle diese Versuche liefen auf dasselbe Prinzip hinaus, die Reaktionsfläche möglichst zu vergrössern, also eine grössere Gasmenge gleichzeitig der Reaktion zu unterwerfen, ohne dass deshalb das Gas gezwungen wäre, zu lange der elektrischen Einwirkung ausgesetzt zu sein. Dieser Bedingung würden z. B. eine möglichst lange Elektrisatorröhre oder mehrere Elektrisatoren, die das Gas nacheinander durchströmt, nicht entsprechen, denn das Gas müsste dabei einen langen Weg unter der elektrischen Einwirkung zurücklegen. Dagegen kommt dieser Umstand bei Parallelschaltung mehrerer Berthelotscher Röhren

weniger in Betracht. Leider waren durch diese Anordnung die Stromverhältnisse infolge der verringerten Stromdichte derart zuungunsten des Versuches verschoben, dass dabei die Ausbeuten eher geringer wurden.

Von dem Gedanken ausgehend, dass vielleicht ein sehr flaches, scheibenförmiges Glasgefäss, das an den beiden flachen Seiten mit Stanniol zu belegen wäre, den geforderten Bedingungen besser entsprechen dürfte, baute ich mir, da ein solcher Apparat nicht zur Verfügung stand, den im folgenden beschriebenen Apparat auf.



Ein flacher Glaszylinder d wurde zwischen zwei runde Scheiben aus Bleiblech cc′ mittels der Holzscheiben f f′ und sechs Schrauben e_1, e_1', e_2, e_2', e_3, e_3' luftdicht eingepresst. Die beiden Bleischeiben waren an zwei diagonal gegenüberliegenden Seiten mit je einem angelöteten Bleirohr a und b versehen und ausserdem mit je einem Pol der Stromquelle verbunden. Da bei diesem Apparat die bei den Belegungen c und c′ des Elektrisatorraumes metallisch waren, musste ihr Abstand etwas grösser gewählt werden, und zwar betrug derselbe und somit auch die Höhe des flachen Glaszylinders 3 cm.

In solcher Gestalt zeigte sich aber auch dieser Apparat unbrauchbar, da er nur schwer dicht gehalten werden konnte. Auch traten häufig Funkenentladungen auf, so dass von seiner weiteren Benützung bald Abstand genommen wurde. In den Reaktionsgasen konnte zwar die Gegenwart von Kohlensäure nachgewiesen werden, dagegen konnte ich die Bildung der braunen Produkte in diesem Apparat nicht beobachten.

Es erschien nicht ausgeschlossen, dass sich eine Vergrösserung der Ausbeute an C_3O_2 erzielen lassen würde, durch Verdünnung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff, welcher ausserdem noch die Reduktion des Kohlenoxyds fördern könnte. Lagen auch in den bisherigen Forschungsergebnissen keine Anhaltspunkte für einen derartigen Reaktionsverlauf vor, so war es doch möglich, dass sich unter Umständen ein Vorgang nach der Reaktionsgleichung $3\ CO + H_2 = C_3O_2 + H_2O$ abspielt.

Die gleichzeitige Bildung von Wasser würde zwar verursachen, dass ein entsprechender Teil des Suboxydes sofort mit demselben zu Malonsäure zusammentritt, aber dann könnten diese oder die durch weitere elektrische Einwirkung aus ihr entstandenen Produkte in den im Elektrisator gebildeten Substanzen nachgewiesen werden.

Das Ergebnis der diesbezüglichen Versuche war jedoch, dass der Verlauf der Reaktion zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd nicht in diesem Sinne stattfindet, sondern der Hauptsache nach so, wie er schon in früheren Arbeiten angegeben worden ist. Die nähere Erörterung dieser Reaktion ist der Gegenstand der nun folgenden Untersuchungen.

Versuche mit Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Entsprechend der ursprünglich mit der Untersuchung verbundenen Absicht wurde vorerst ein Gasgemisch $CO : H_2 = 3 : 1$ der dunklen elektrischen Entladung unterworfen.

Die Vorversuche erstreckten sich hauptsächlich auf die Untersuchung, ob die Reaktion tatsächlich in dem Sinne

der Gleichung $3\,CO + H_2 = C_3O_2 + H_2O$ verläuft, also auf den Nachweis von C_3O_2 und Wasser in den Reaktionsprodukten.

Zur Bestimmung von C_3O_2 wurde in analoger Weise vorgegangen, wie es bei der Reaktion von Kohlenoxyd allein der Fall war. Beim Durchleiten der Reaktionsgase durch eine Aether-Anilinlösung wurde zwar die Bildung eines weissen Körpers beobachtet, welcher jedoch bald nach Unterbrechung des Gasstromes sich wieder auflöste. Dieser Körper war wieder nichts anderes als kohlensaures Anilin.

War damit einerseits die Bildung von Kohlensäure im Widerspruch zu der vorausgesetzten Reaktionsgleichung erwiesen, so zeigte es sich auch anderseits, dass Kohlensuboxyd in den Reaktionsgasen nicht enthalten ist. Damit ist die ursprüngliche Annahme über den Verlauf der Reaktion, wenn auch nicht hinfällig, so doch weniger wahrscheinlich geworden. Es handelte sich nur mehr, zu untersuchen, ob nicht in den im Reaktionsrohr verbliebenen Produkten Malonsäure oder andere Substanzen, die auf die primäre Bildung von Kohlensuboxyd schliessen lassen, nachweisbar sind. Die diesbezüglichen Untersuchungen ergaben jedoch ebenfalls ein negatives Resultat: Im Elektrisator bildeten sich bereits nach einstündiger Versuchsdauer farblose Tröpfchen, nach zwei Stunden eine hellgelbe klebrige Substanz. Die wässrigen Lösungen der ersteren sowie der letzteren waren schwach gelblich gefärbt und zeigten deutlich sauere Reaktion. Auf Zusatz von Kalkwasser war jedoch bei beiden keine Trübung zu beobachten. Bei längerem Stehen wurden die Lösungen nicht dunkler, sondern blieben völlig unverändert. Es waren somit weder Malonsäure, noch das früher beschriebene Verharzungsprodukt in der Lösung enthalten. Es bleibt also nur noch die Möglichkeit übrig, dass sich das primär gebildete C_3O_2 in einer anderen Weise verändert hat. Ob dies der Fall ist, dafür lassen sich aber erst an der Hand der quantitativen Untersuchung Anhaltspunkte finden.

Die Frage, ob sich Wasser bei der Reaktion bildet, musste

unentschieden bleiben, da die sonst üblichen Methoden zum Nachweis desselben aus später zu erörternden Gründen hier versagen.

Indessen konnte ich die Bildung von verhältnismässig reichlichen Mengen Formaldehyd nachweisen: Die ätherische Anilinlösung, durch welche die Reaktionsgase zur Prüfung auf C_3O_2 geleitet wurden, hinterliess nach dem Verdunsten als Rückstand ein feines Netzwerk zarter nadelförmiger Kristalle, welche schon ihrem äusseren Aussehen nach von Malonanilid verschieden waren. Beim Benetzen derselben mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure färbten sie sich gelb. Es ist somit wahrscheinlich, dass diese Kristalle Anhydroformaldehydanilin $(C_6H_5 = N = CH_2)_3$ sind, welches durch Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin gebildet wurde. Weitere Versuche zeigten, dass diese Annahme vollkommen zutrifft. Die Reaktionsgase, welche ihren Gehalt an Formaldehyd auch schon durch ihren Geruch verrieten, wurden durch Wasser geleitet. Schon nach halbstündiger Versuchsdauer zeigte das Wasser gegenüber einer ammoniakalischen Silberlösung reduzierende Eigenschaften. Auf Zusatz einer mit schwefeliger Säure entfärbten Fuchsinlösung trat alsbald Violettfärbung ein. Wurden die Reaktionsgase durch eine in einer Kältemischung (-20^0) eingebettete U-Röhre geleitet, so bildeten sich darin nach kurzer Zeit flüchtige Tröpfchen, welche beim Oeffnen des Rohres intensiven Formaldehydgeruch verbreiteten und die schon oben angegebenen charakteristischen Eigenschaften des Formaldehyds zeigten. Bei der Abkühlung der Gase hätte sich Wasser, wenn solches in erheblicher Menge darin enthalten gewesen wäre, kondensieren müssen, und würde als weniger flüchtig, nach dem Verdunsten des Formaldehyds zurückgeblieben sein. Dies war aber nicht der Fall. Wenn also überhaupt Wasser bei der Reaktion gebildet wird, so ist es in den Reaktionsgasen dennoch gar nicht oder nur in minimaler Menge enthalten.

Wie in den gasförmigen, so war auch in den flüssigen und festen Reaktionsprodukten die Anwesenheit von Form-

aldehyd schon durch den Geruch wahrzunehmen und sowohl die wässrige Lösung der zuerst gebildeten farblosen Tröpfchen als auch die der später auftretenden gelben, klebrigen Substanz zeigte deutlich die Formaldehydreaktionen.

Während nach den bisherigen Vorversuchen die Wahrscheinlichkeit für die primäre Bildung von Kohlensuboxyd und Wasser und damit auch für den Verlauf der Reaktion im ursprünglich gedachten Sinne eine nur mehr sehr geringe ist, kann die Bildung von Formaldehyd und Kohlensäure als erwiesen gelten. Dieses Verhältnis spricht aber für die von vorhinein wahrscheinlichere Annahme, dass sich auch bei meinen Versuchen die Reaktion in einem Sinne vollzieht, wie er schon in einzelnen früheren Arbeiten über diesen Gegenstand angenommen wurde. Ich möchte daher in den folgenden Zeilen die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeiten kurz anführen.

Berthelot unterwarf ein Gemisch von viel Kohlenoxyd und wenig Wasserstoff, welches also ungefähr der bisher von mir behandelten Mischung der Gase entsprochen haben dürfte, der dunkelen elektrischen Entladung. Er hebt ausdrücklich hervor, dass Kohlensäure in den Reaktionsgasen nicht enthalten war. Von dem Auftreten von Formaldehyd erwähnt er nichts. Die festen Reaktionsprodukte sind flüchtig, haben alkoholischen Geruch und sind zum Teil in Wasser löslich. Diese Lösung wirkt auf Fehlingsche Lösung und Quecksilberchlorid schwach, auf ammoniakalische Silbernitratlösung stärker reduzierend. Beim Erhitzen zeigen die festen Produkte Karamelgeruch. Berthelot meint, dass diese Körper der Oxyzellulose nahestehen und gibt ihnen die Formel $C_3H_6O_2$.

Brodie fand bei Untersuchung eines Gemisches von gleichen Teilen Kohlenoxyd und Wasserstoff, dass die Reaktionsgase Kohlensäure und Methan enthalten und formulierte danach den Vorgang durch folgende Gleichung:

$$2\,CO + 2\,H_2 = CO_2 + CH_4.$$

Die später sich bildende feste Substanz bezeichnete Brodie als Methylenitan $C_4H_4O_3$ und dachte sich dieselbe durch

einen sekundären Prozess entstanden. Berthelot und Thénard kamen bei der Untersuchung eines gleichen Gasgemisches auch zu denselben Ergebnissen, fanden aber in den gasförmigen Reaktionsprodukten auch noch etwas Azetylen sowie einen olefinartigen Körper.

Dagegen fanden in demselben Falle Jowitschitsch und Losanitsch weder Kohlensäure noch Methan, dagegen aber Formaldehyd und nehmen dementsprechend den Verlauf der Reaktion nach der Gleichung $CO + H_2 = CH_2O$ an. Die Bildung fester Körper erklären sie mit einer Polymerisation des Formaldehydes zu $CH_2OH\,CO\,H$ und analog zusammengesetzten Körpern. Die Ergebnisse dieser beiden Forscher wurden von Löb und Hemptinne bestätigt. Letzterer fand aber auch noch einen olefinartigen Körper vor.

Slosse fand, dass bei einem Gemisch $H_2 : CO = 2 : 1$ Formaldehyd und Methylalkohol gebildet wird. Es bilden sich nach Slosse anfangs farblose Tröpfchen, später kristallinische Substanzen, welche die Eigenschaften eines Zuckers haben sollen. Die Reaktion soll so verlaufen, dass sich zwei Prozesse, nämlich $CO + H_2 = CH_2O$ und $CO + 2\,H_2 = CH_3OH$, zugleich nebeneinander abspielen, und dass dann Methylalkohol und Formaldehyd unter Polymerisation zu einem Zucker zusammentreten.

Demgegenüber konnte Löb unter den gleichen Bedingungen keinerlei Anhaltspunkte für die Bildung eines Zuckers finden und beobachtete nur die Bildung von Formaldehyd und seiner Polymerisationsprodukte.

Berthelot untersuchte ferner ein Gemisch von wenig Kohlenoxyd und viel Wasserstoff, findet unter den Reaktionsprodukten keine Kohlensäure und kein Formaldehyd, doch spricht er die Vermutung aus, dass sich das letztere zuerst bildet und durch Polymerisation in die von ihm gefundenen Produkte übergeht, denen er die Zusammensetzung (CH_2O) oder $(CH_2O)n - m\,H_2O$ zuschreibt. Dieselben sind in Wasser nur teilweise löslich. Die wässerige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung nicht, ammoniakalische Silbernitratlösung nur sehr

schwach. Werden diese Substanzen erhitzt, so macht sich der Geruch nach Karamel bemerkbar.

Aus der obigen Zusammenstellung früherer Arbeiten ist ersichtlich, dass die Ergebnisse derselben zum Teil wesentlich auseinandergehen. Vielfach wird dafür in den verschiedenen Versuchsbedingungen der Grund zu suchen sein. Weiters scheint es aber auch, als ob das Mischungsverhältnis der der Reaktion unterworfenen Gase auf den Verlauf der Reaktion von Einfluss wäre. Infolgedessen habe ich meine Versuche auf Gasgemische verschiedener quantitativer Zusammensetzung ausgedehnt, und zwar habe ich folgende Verhältnisse gewählt:

$CO : H_2 =$ .... A) 3 : 1, ... B) 2 : 1, ... C) 1 : 1, ... D) 1 : 2.

Da ferner aus den erwähnten Untersuchungen hervorgeht, dass mit dem Mischungsverhältnis der der Reaktion unterworfenen Gase sich die Reaktionsprodukte auch in qualitativer Hinsicht ändern, so wurden für jedes Gasgemisch in entsprechenden Vorversuchen die Reaktionsgase qualitativ untersucht, bevor zum Studium des quantitativen Verlaufes der Reaktion geschritten wurde. Das Ergebnis dieser qualitativen Untersuchungen war jedoch, dass im Gegensatz zu den angeführten früheren Resultaten, bei mir die Zusammensetzung der Reaktionsgase in allen vier behandelten Fällen die gleiche ist, und zwar enthalten dieselben ausser dem ursprünglichen Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff, welch letzterer aus der beim Mischen der Gase hinzugetretenen Luft stammt, nur noch Kohlensäure, Methan und etwas Formaldehyddampf. Dagegen konnte weder Azetylen noch irgendein olefinartiger Körper nachgewiesen werden.

Zu den schon von früher her bekannten gasförmigen Reaktionsprodukten ist also durch die systematisch durchgeführten qualitativen Analysen nur noch Methan hinzugetreten. Der Nachweis von Methan wurde in folgender Weise erbracht: Nachdem das betreffende Reaktionsgas mit allen in Betracht kommenden Absorptionsmitteln behandelt worden war, blieb ein Gasrest zurück, welcher nur noch aus

Wasserstoff, Stickstoff und den gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen konnte. In der Tat liess sich nach der Verbrennung des Wasserstoffes in der Palladiumasbeströhre in dem nun übrig bleibenden Gasrest mittels der Winklerschen Verbrennungspipette ein kohlenstoffhaltiges Gas nachweisen. Die Menge desselben war aber so gering, dass die Resultate höchst unsicher wurden und an eine Identifizierung des Gases auf diesem Wege nicht gedacht werden konnte. Ich entschloss mich daher, den Wasserstoff durch Palladiummoor zu entfernen, um auf diese Art eine starke Verdünnung des Gasrestes zu vermeiden. Zu diesem Zwecke wurde das Gasgemisch durch ein aussen mit Dampf geheiztes und mit Palladiummoor beschicktes Röhrchen einigemale hin- und hergeleitet, bis keine weitere Volumabnahme mehr zu beobachten war. Dann erst wurde von dem auf diese Weise von Wasserstoff befreiten Gas 10 cm^3 mit Luft in üblicher Weise gemischt und im Eudiometer zur Verbrennung gebracht. Die Kontraktion betrug 10 cm^3, die Menge der gebildeten Kohlensäure 5 cm^3, woraus ohne weiteres hervorgeht, dass es sich hier nur um Methan handeln kann. Der unverbrennliche Teil des Gasrestes erwies sich nach eingehender Prüfung als Stickstoff, welcher, wie schon einleitend bemerkt wurde, von der beim Mischen der Gase in den Gasbehälter eingedrungenen Luft herrührt.

Was nun die folgenden quantitativen Untersuchungen anbelangt, so musste vorerst berücksichtigt werden, dass sich in den Reaktionsgasen auch Formaldehyd befindet. Vergleichsversuche mit einer Quecksilber- und einer Wasser-Bürette, bei welch letzterer die Formaldehyddämpfe von der Sperrflüssigkeit aufgenommen werden, zeigten jedoch, dass dampfförmiges Formaldehyd nur in einer so geringen Menge auftritt, dass keine wesentlichen Analysenfehler dadurch verursacht werden. Die besonders bei längerer Versuchsdauer sehr geringen Methanmengen liessen es ratsam erscheinen, um genauere Werte zu erhalten, jedesmal zwei Bestimmungen auf zwei verschiedenen Wegen auszuführen,

und zwar wurde das eine Mal nach der Verbrennung des Wasserstoffes in der Palladiumasbeströhre das Methan in der Verbrennungspipette bestimmt, das andere Mal zuerst Wasserstoff und Methan gemeinsam in der Explosionspipette, dann in einer zweiten Gasportion der Wasserstoff allein mittels der Palladiumasbeströhre verbrannt und aus der Differenz sowie auch aus der Menge der in der Explosionspipette gebildeten Kohlensäure die Methanmenge berechnet. Was den Stickstoff anbelangt, welcher mehr oder weniger in jedem Gasgemisch in geringerer Menge zu finden war, so wurde er als Differenz von Hundert, bezw. dem jeweiligen Gasvolumen angegeben. Dabei zeigte es sich, dass wiewohl alle Analysenfehler sich auf diesen Wert vereinigen, derselbe für ein und dasselbe Gasgemenge nur wenig schwankt und innerhalb enger Grenzen vor und nach dem Versuche seinen Wert ändert. Damit ist aber nichts anderes gesagt, als dass der Stickstoff an der Reaktion nicht teilnimmt.

Bei den angestellten Versuchen wurde dieselbe Reihenfolge eingehalten wie bei Kohlenoxyd allein. Zuerst wurden Dauerversuche bis zum Eintritt des Gleichgewichtes vorgenommen.

Gasgemisch A. $CO : H_2 = 3 : 1$.

Zeitdauer in Stunden	Transformator		Induktorium	
	Kontraktion in % vom ursprünglichen Volumen			
	Spannung 7500 V. Stromst. 10 A.	Spannung 9000 V. Stromst. 10 A.	I	II
1	10,5	10,5	15,0	14,0
2	21,0	22,0	32,5	30,0
3	32,0	32,5	—	34,0
4	38,0	40,0	38,0	37,0
5	38,5	42,0	39,0	38,5
6	38,5	42,5	39,0	39,0

Gasgemisch B. $CO : H_2 = 2 : 1$.

Zeitdauer in Stunden	Transformator		Induktorium		
	Kontraktion in % vom ursprünglichen Volumen				
	Spannung 9000 V. Stromst. 9 A.	Spannung 8000 V. Stromst. 6 A.	I	II	III
1	12,5	6,0	16,0	16,5	24,0
1½	18,7	10,0	22,8	24,0	32,0
2	25,0	15,0	32,5	34,0	40,0
2½	32,0	22,0	35,0	42,0	49,8
5	35,0	31,0	39,0	49,0	—
10	—	—	—	—	76,5

Gasgemisch C. $CO : H_2 = 1 : 1$.

Zeitdauer in Stunden	Transformator		Induktorium
	Kontraktion in % vom ursprünglichen Volumen		
	Spannung 8000 V. Stromst. 10 A.	Spannung 7000 V. Stromst. 9 A.	—
1	5,0	8,0	—
2	12,0	15,0	16,0
3	15,0	—	—
4	23,0	30,5	34,0
6	31,0	42,0	49,0
8	41,5	49,0	50,0
10	42,0	51,0	51,0

Gasgemisch D. $CO : H_2 = 1 : 4$.

Zeitdauer in Stunden	Transformator	Induktorium
	Kontraktion in % vom ursprünglichen Volumen	
	Spannung 8000 V. Stromst. 10 A.	—
1	2,0	—
2	4,0	3,5
3	8,0	—
4	11,0	15,0
6	15,0	18,0
8	16,0	26,0
10	27,5	28,0

Diese Tabellen geben nur eine Auswahl aus einer grossen Anzahl von Kontraktionsmessungen, da die übrigen annähernd die gleichen Verhältnisse zeigten. Man ersieht schon aus den hier angegebenen Daten, dass die Kontraktionen sehr geringe Regelmässigkeiten zeigen. So konnte eine konstante Beziehung zwischen den Stromverhältnissen einerseits und der Kontraktion anderseits nicht beobachtet werden. Auch hier erscheint jedoch die Reaktion bei Anwendung des Induktoriums etwas rascher zu verlaufen. Nach zwei Stunden ist in den meisten Fällen die Kontraktion doppelt so gross wie nach einer Stunde. Dann aber werden die Werte selbst unter möglichster Einhaltung der gleichen Bedingungen vollkommen unregelmässig, und zwar nicht nur insoferne, als das Anwachsen der Kontraktion in gleichen Zeitintervallen bei ein und demselben Versuche sehr verschieden ist, sondern dass sich selbst bei zwei gleichartigen Versuchen nach genau denselben Zeiten für die Kontraktion häufig ganz wesentlich verschiedene Zahlen ergeben. Um so bedeutender sind natürlich die Unterschiede, welche bei zwei gleichen Versuchen, jedoch mit verschiedener Stromquelle, Transformator und Induktorium beobachtet werden können. Es hat überhaupt den Anschein, als ob die Stromverhältnisse auf den Verlauf der Reaktion von eminentem Einfluss wären, aber doch nicht einzig und allein alle beobachteten Unregelmässigkeiten bedingen. Welcherlei andere Einflüsse aber noch eine Rolle spielen, ist mir trotz der eingehendsten Untersuchungen zu ergründen nicht gelungen. Was den Gleichgewichtszustand anbetrifft, so ist derselbe nach ca. 6 Stunden praktisch erreicht. Nach dieser Zeit bleibt zwar die Kontraktion noch nicht konstant, schreitet aber von da ab nur ausserordentlich langsam vor, so dass es wenig Interesse bietet, die Versuche über diese Zeit hinaus fortzusetzen. Bei Gasgemisch B wurde der Versuch III auf 48 Stunden ausgedehnt, ohne dass auch nach dieser Zeit die Reaktion zum Stillstand gekommen wäre. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass die Reaktion wie Jovitschitsch und Losanitsch gefunden haben, bei

entsprechendem Mischungsverhältnis der Gase und genügend langer Dauer des Versuches, bis zum völligen Verschwinden der Gase fortschreitet. Jedenfalls wäre aber bei meinen Versuchen dazu eine Versuchsdauer von mehreren Tagen erforderlich. Aus diesem Grunde habe ich es unterlassen, derartige Versuche in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. Bezüglich des Einflusses, den die Mischungsverhältnisse auf den Verlauf der Reaktion ausüben, scheint nur ein sehr grosser Ueberschuss an Wasserstoff, wie das bei Gasgemisch D der Fall ist, verzögernd zu wirken, sofern man auf das Fortschreiten der Reaktion nach der damit verbundenen Volumkontraktion schliessen darf.

War die Verfolgung der Reaktionsvorgänge durch die Gasanalyse bei Kohlenoxyd allein verhältnismässig einfach, so gestaltet sich dieselbe bei Gemischen von Wasserstoff und Kohlenoxyd um so schwieriger. Während dort das Verhältnis der verbrauchten Kohlenoxydmenge zur gebildeten Menge Kohlensäure zu jedem Zeitpunkte ein konstantes war und daraus schon Schlüsse auf den ganzen Verlauf der Reaktion gezogen werden konnten, ist dies im jetzigen Falle nicht mehr möglich. Die Teilnahme des Wasserstoffes an der Reaktion bedingt eine derartige Komplikation der sich abspielenden Vorgänge, dass die gasanalytischen Daten eine einheitliche Deutung derselben nicht mehr gestatten. Wie schon die Kontraktionsbestimmungen voraussehen liessen, spielen sich die Prozesse quantitativ sehr verschieden ab. Selbst aber wenn auch dies nicht der Fall wäre und das Verhältnis der gebildeten und verbrauchten Gasmengen konstant bliebe, so würde dasselbe dennoch mehrere verschiedene Möglichkeiten für die Bildung der bei der Reaktion auftretenden festen und flüssigen Produkte zulassen. Eine grössere Auswahl von Gasanalysen für alle vier der Untersuchung unterworfenen Gasgemische, welche ein anschauliches Bild über die Mannigfaltigkeit der sich abspielenden Vorgänge liefert, findet sich in den nachfolgenden Tabellen niedergelegt.

Gasgemisch A.

	Ursprüngl. Gasgemisch I	Transformator						
Versuch Nr.		1	2	3	4	5	6	7
Stromverhältnisse .	—	7500 V.	7500 V.	8000 V.	8000 V.	7800 V.	7800 V.	8000 V.
Versuchsdauer . .	—	1h	1h	1h	2h	3h	5h	5h
Kontraktion . . .	—	8	10	14	20	26,6	38,5	42
CO	73,2	66,7	65	61,5	57	55	41,8	39
H_2	24,73	18,62	20,67	19,05	17,07	12,8	12	12,12
N	2,07	2,28	2,03	2,15	2,13	2,1	2,7	1,88
CO_2	—	2	2,3	3,3	3,8	3,5	5	5
CH_4	—	2,4	0	0	0	0	0	0
Verbrauch an CO	—	6	8	12	16	18	31	34
Verbrauch an H_2	—	6	4	6	8	12	13	13
Verhältnis: verbrauchte CO : H_2	—	6 : 6	8 : 4	12 : 6	8 : 4	6 : 4	31 : 13	34 : 13
zu gebild. CO_2 : CH_4	—	: 2 : 2	: 2 : 0	: 3 : 0	: 2 : 0	: 1 : 0	: 5 : 0	: 5 : 0

	Transformator 8000 V., 10 A.	Induktorium			Ursprüngl. Gasgemisch II	Transformator 8000 V., 10 A.
Versuch Nr.	8	9	10	11		12
Versuchsdauer . .	1h	1h	5h	6h	—	6h
Kontraktion . , .	16	12,2	39	42	—	38
CO	62,8	63,1	42	39,5	75	44,8
H_2	14,6	19,8	12,4	11,71	25	10
N	2,3	2,5	2,1	2,09	—	—
CO_2	2,3	2,4	4,5	4,7	—	7
CH_4	2	0	0	0	—	0
Verbrauch an CO	10	10	31	34	—	30
Verbrauch an H_2	10	5	12	13	—	15
Verhältnis: verbrauchte CO : H_2	10 : 10	10 : 5	31 : 12	34 : 13	—	30 : 15
zu gebild. CO_2 : CH_4	: 2 : 2	: 2,5 : 0	: 5 : 0	: 5 : 0	—	: 7 : 0

	Ursprüngl. Gasgemisch III	Transformator			Induktorium	
Versuch Nr.		13	14	15	16	17
Stromverhältnisse	—	8400 V. 10 A.	8400 V. 10 A.	8000 V. 10 A.	—	—
Versuchsdauer	—	1h	1h	2h	1h	5h
Kontraktion	—	7,5	16	18,5	16	83
CO	70,8	62,5	58,5	55,2	55,2	9
H_2	26,6	22,75	17,8	15,67	18,6	0
N	2,4	2,8	2,2	2,46	2,2	2,2
CO_2	—	3,55	3	3,8	4,2	5,8
CH_4	—	0,9	2,5	3,87	3,8	0
Verbrauch an CO	—	8	12,3	15,55	16	62
Verbrauch an H_2	—	4	9	11	8	26
Verhältnis: verbrauchte CO : H_2	—	8 : 4	4 : 3	4 : 3	4 : 2	62 : 26
zu gebild. CO_2 : CH_4	—	: 3 : 1	: 1 : 1	: 1 : 1	: 1 : 1	: 6 : 0

Gasgemisch B.

	Ursprüngl. Gasgemisch I	Transformator				Induktorium	Ursprüngl. Gasgemisch II	Transformator	Induktorium
Versuch Nr.		1	2	3	4	5		6	7
Stromverhältnisse	—	8000 V. 10 A.	8000 V. 10 A.	7600 V. 9 A.	7800 V. 10 A.	—	—	7000 V. 9 A.	—
Versuchsdauer	—	1h	1h	2h	5h	5h	—	1h	3h
Kontraktion	—	6	9	18	37	39	—	15	43,8
CO	65,4	59,5	58,4	53,6	41	34	68,2	55,6	38,6
H_2	28,65	22,5	25,05	17,62	5	3,9	28,9	22,92	7,0
N	5,95	6,2	5,75	5,68	6,4	6,1	2,9	2,68	2,76
CO_2	—	3	1,8	2,6	5,3	7	—	2,8	7,8
CH_4	—	2,8	0	2,5	5,3	0	—	0	0
Verbrauch an CO	—	6	7	11	24	31	—	12	30
Verbrauch an H_2	—	6	3,7	11	24	25	—	6	12
Verhältnis: verbrauchte CO : H_2	—	6 : 6	4 : 2	4 : 4	24 : 24	31 : 25	—	12 : 6	30 : 12
zu gebild. CO_2 : CH_4	—	: 3 : 3	: 1 : 0	: 1 : 1	: 5 : 5	: 7 : 0	—	: 3 : 0	: 8 : 0

Gasgemisch C.

	Ursprüngl. Gasgemisch	Transformator					Induktorium		
Versuch Nr.		1	2	3	4	5	6	7	8
Stromverhältnisse	—	7000 V. 9 A.	7800 V. 9 A.	7800 V. 9 A.	7800 V. 9 A.	7600 V. 9 A.	—	—	—
Versuchsdauer	—	1h	1h	1h	1h	2h	2h	2h	12h
Kontraktion	—	4,5	5	4,6	5,8	14,8	25,2	21,5	63,8
CO	52	49,1	48,6	48,5	46,6	39,8	34,1	34,4	12,3
H_2	47,1	43,8	43,9	45,42	43,6	40,83	38,3	38,9	17,9
N	0,7	0,9	0,66	0,83	1,28	1,47	0,5	0,7	0,8
CO_2	—	0,9	1,0	0,65	1,4	3,1	3,9	4,5	5,2
CH_4	—	0,8	0,84	0	1,32	0	0	0	0
Verbrauch an CO	—	3	3	3	3	12	18	18	40
Verbrauch an H_2	—	3	3	1,5	3	9	9	8	20
Verhältnis: verbrauchte CO : H_2	—	3 : 3	3 : 3	6 : 3	3 : 3	6 : 3	18 : 9	18 : 8	40 : 20
zu gebild. CO_2 : CH_4	—	: 1 : 1	: 1 : 1	: 1 : 0	: 1 : 1	: 1 : 0	: 4 : 0	: 5 : 0	: 5 : 1

Gasgemisch D.

	Ursprüngl. Gas-gemisch	Transformator		Induktorium			
Versuch Nr.		1	2	3	4	5	6
Stromverhältnisse	—	8500 V. 10 A.	8000 V. 10 A.	—	—	—	—
Versuchsdauer	—	1h	1h	1h	6h	9h	10h
Kontraktion	—	3,5	2,2	3,7	16,9	27,8	27,9
CO	18,8	16,6	16,8	15,8	4,3	1,2	0,8
H_2	79,9	77,6	7,8	77,1	73,2	68,19	68,77
N	1,4	1,31	1,7	1,77	1,9	1,61	1,03
CO_2	—	0,8	0,6	0,83	3,6	1,2	1,5
CH_4	—	0,79	0,7	0,8	0	0	0
Verbrauch an CO	—	2	2	3	14	18	18
Verbrauch an H_2	—	2	2	3	7	12	10
Verhältnis: verbrauchte CO : H_2	—	2 : 2	2 : 2	3 : 3	4 : 2	18 : 12	18 : 10
zu gebild. CO_2 : CH_4	—	: 1 : 1	: 1 : 1	: 1 : 1	: 1 : 0	: 1 : 10	: 1 : 5

Diese Tabellen besagen, dass das ursprüngliche Mischungsverhältnis der Gase nicht nur, wie schon früher nachgewiesen wurde, auf die qualitative Zusammensetzung der Reaktionsgase ohne Einfluss ist, sondern dass auch in quantitativer Beziehung dieselben von den ursprünglichen Gasmengenverhältnissen unabhängig sind. Dagegen ist die Dauer der Reaktion für die erhaltenen gasförmigen Reaktionsprodukte, und zwar sowohl was die Mengen derselben anbelangt, als auch bezüglich ihrer qualitativen Zusammensetzung von deutlichem Einfluss. Bezüglich der qualitativen Zusammensetzung zeigt sich dies insoferne, als bei längerer Versuchsdauer beinahe durchwegs kein Methan in den Reaktionsgasen nachweisbar ist. Meist ist dasselbe nach längerer als einstündiger Versuchsdauer bereits verschwunden, wiewohl auch in dieser Beziehung Ausnahmen vorkommen, wie z. B. bei Gasgemisch B Versuch 4, wo selbst nach fünfstündiger Versuchsdauer Methan und noch dazu in einer sonst niemals beobachteten erheblichen Menge auftritt. Deshalb liegt aber hier auch der Verdacht nahe, dass bei der Gasanalyse ein Fehler unterlaufen ist. Eine weitere Regelmässigkeit, welche aus der Tabelle ersichtlich ist, besteht darin, dass bei allen Versuchen, bei welchen Methan gefunden wurde, ohne Ausnahme das Verhältnis der verbrauchten Mengen $CO : H_2 = 1 : 1$ ist, während nach Verschwinden des Methans, wenn auch nicht immer, so doch sehr häufig dieses Verhältnis 2 : 1 wird.

Mit der Dauer des Versuches wächst der Verbrauch an Kohlenoxyd immer mehr, während der an Wasserstoff immer weiter zurückbleibt, so dass sich das Verhältnis von dem oben angegebenen Wert langsam entfernt und dem Wert 5 : 2 nähert. Aber auch da kommen wieder einzelne Ausnahmen vor, so bei Gasgemisch A Versuch 5, wo das Verhältnis 3 : 2 ist, Versuch 14 und 15 (Verhältnis 4 : 3), weiters Gasgemisch D Versuch 5 und 6 (4 : 3). In mehreren Fällen, wie bei B Versuch 4 (1 : 1) und 5 (6 : 5), bleibt sogar das anfängliche Ver-

hältnis erhalten, in anderen Fällen wieder geht es nicht über 2 : 1 hinaus.

Was die gebildeten Mengen Kohlensäure und Methan anbetrifft, so stehen sie in dem Verhältnis 1 : 1. Während aber das Methan nach einer gewissen Zeit vollkommen verschwindet, wächst die Kohlensäuremenge, wenn auch viel langsamer als es der Reaktion zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd entsprechen würde, so dass man, relativ genommen, sogar von einer langsamen Verminderung derselben sprechen kann.

Es ist nun von grossem Interesse, die Beziehungen zu finden, welche in dem Zeitabschnitt, innerhalb dessen die Bildung und die darauf folgende Abnahme der Methanmenge bis auf Null stattfindet, zwischen dieser und der Kohlensäuremenge besteht. Da sich der ganze Vorgang innerhalb der kurzen Zeit von einer Stunde abspielt, so wurden zum Studium obiger Frage einige besondere Versuche angestellt, deren Ergebnisse in folgender Tabelle verzeichnet sind:

	Ursprüngl. Gasgemisch A	Transformator 8000 V., 10 A.			
Versuch Nr.		1	2	3	4
Versuchsdauer . .	—	$^1/_4$h	$^1/_2$h	$^3/_4$h	1h
Kontraktion . . .	—	4	4,5	9,5	13
CO	73,2	70	69,3	65,4	62,1
H_2	24,73	22,1	20,44	20,86	20,1
N	2,07	2,2	2,05	2,54	1,6
CO_2	—	1	1,8	2,2	2,6
CH_4	—	0,7	1,91	0	0
Verbrauch an CO	—	3	4	8	10
Verbrauch an H_2	—	3	4	4	5
Verhältnis: verbrauchte CO : H_2	—	3 : 3	4 : 4	8 : 4	10 : 5
zu gebild. CO_2 : CH_4	—	: 1 : 1	: 2 : 2	: 2 : 0	: 2,5 : 0

	Ursprüngl. Gasgemisch B.	Transformator 8000 V., 10 A.					
Versuch Nr.		5	6	7	8	9	10
Versuchsdauer . .	—	$^1/_4$h	$^1/_2$h	$^3/_4$h	1h	3h	3$^1/_4$h
Kontraktion . . .	—	2,5	6,6	5,8	8,3	18	19,4
CO	68,2	66,4	65,1	62,9	61,5	58,8	55,3
H_2	27,9	27,14	25,91	23,87	21,52	16,3	18,49
N	2,9	2,46	2,18	3	3,62	3,21	3,01
CO_2	—	0,8	1,1	2,2	2,8	3,3	3,8
CH_4	—	0,7	1,11	2,33	2,76	3,39	0
Verbrauch an CO	—	2	3	5	7	12	13
Verbrauch an H_2	—	2	3	5	7	12	6
Verhältnis: verbrauchte CO : H_2 zu gebild. CO_2 : CH_4	—	2 : 2 : 1 : 1	3 : 3 : 2 : 2	5 : 5 : 2 : 2	7 : 7 : 3 : 3	12 : 12 : 3 : 3	13 : 6 : 4 : 0

Schon die früheren Analysen lassen die Tatsache erkennen, dass bei gleichen Bedingungen und gleicher Versuchsdauer mitunter ganz verschiedene Mengen Methan auftreten. An derselben Unregelmässigkeit scheitern obige Versuche. Weder ein konstantes Ansteigen und noch viel weniger ein stetiger Abfall der gebildeten Methanmenge liess sich konstatieren.

Eine Erklärung für das Auftreten einer gewissen Menge Methan und dessen plötzliches Verschwinden nach einiger Zeit liesse sich durch die Annahme geben, dass während dieser Zeit noch andere Produkte entstehen, welche die Fähigkeit haben, in beschränktem Masse mit Methan zu reagieren. Dadurch ist es unmöglich gemacht, dass die Menge des gebildeten Methans eine gewisse Grenze überschreitet, denn jedes weitere Molekül desselben wird sofort nach seinem Entstehen von jenen Produkten aufgenommen. Schliesslich erlangen dieselben eine Zusammensetzung, in welcher sie befähigt sind, mit unbegrenzten Methanmengen zu reagieren. In diesem Zeitpunkt verschwindet auch dann sofort die Gesamtmenge des gebildeten Methans. Für diese Erklärung

würde auch der Umstand sprechen, dass das Verschwinden des Methans mit dem Auftreten seiner gelblichen Substanz im Elektrisatorrohr zeitlich zusammenfällt. In dieser hätten wir dann das Reaktionsprodukt zwischen den anfangs gebildeten Körpern und dem anfangs unveränderten Methan zu erblicken. Eine weitere Stütze gewinnt obige Annahme durch folgende auffallende Beobachtung: Werden zwei ganz gleiche Versuche von genau gleicher Dauer nacheinander ausgeführt, ohne dass, wie das des öfteren geschehen ist, das Elektrisatorrohr vor dem zweiten Versuch von den beim ersten Versuch gebildeten Reaktionsprodukten gereinigt wird, so erhält man trotz möglichster Einhaltung gleicher Bedingungen, wenn beim ersten Versuche Methan gebildet wurde, beim zweiten Versuche kein solches mehr. Zugleich ist das Verhältnis der verschwundenen Gasmengen $CO : H_2$ nicht mehr 1 : 1 sondern 2 : 1. Im zweiten Versuche spielt sich also der Vorgang so ab, wie das sonst nur bei längerer Versuchsdauer der Fall ist. Diese Erscheinung findet unter Zugrundelegung der obigen Annahme ihre Erklärung damit, dass die vom ersten Versuch zurückgebliebenen Produkte bei dem zweiten Versuch schon nahezu die Zusammensetzung besitzen, welche sie befähigt, mit Methan unbegrenzt in Reaktion zu treten. Wurde die Elektrisatorröhre nach jedem Versuch gereinigt, so blieben auch die Verhältnisse immer die gleichen, wie es nachfolgende Tabelle auf S. 46 zeigt.

Am wenigsten ausgeprägt ist das Verhältnis der verbrauchten Gase Kohlenoxyd und Wasserstoff zu den gebildeten, Kohlensäure und Methan. So schwankt $CO : CO_2$ meist zwischen 2 : 1 und 5 : 1, erreicht aber in einem Falle (Gasgem. A Vers. 17) sogar den Wert 10 : 1. Dieser Versuch ist übrigens auch insofern von Interesse, als dabei die Reaktion bis zum Verschwinden des Wasserstoffes fortgeschritten ist, eine Erscheinung, welche sich sonst selbst bei Versuchen von längerer Dauer als dieser nicht mehr wiederholte.

Bevor nun an die Frage herangetreten werden soll, in

	Ursprüngl. Gas-gemisch	Induk-torium	Transformator	
Versuch Nr.		1	2	3
Stromverhältnisse	—	—	7000 V. 9 A.	7000 V. 9 A.
Versuchsdauer	—	1h	1h	1h
Kontraktion	—	7	12	8
CO	73,2	67,2	65,5	67,3
H_2	24,73	19,28	17,12	18,57
N	2,07	2,12	2,08	2,33
CO_2	—	2,2	1,8	1,9
CH_4	—	2,2	1,5	1,9
Verbrauch an CO	—	6	8	6
Verbrauch an H_2	—	6	8	6
Verhältnis: verbrauchte CO : H_2	—	6 : 6	8 : 8	6 : 6
zu gebildete CO_2 : CH_4	—	: 2 : 2	: 2 : 2	: 2 : 2

	Ursprüngl. Gas-gemisch	Transformator		Ursprüngl. Gas-gemisch	Transformator	
Versuch Nr.		4	5		6	7
Stromverhältnisse	—	7600 V. 9 A.	7600 V. 9 A.	—	7600V. 9 A.	7600V. 8 A.
Versuchsdauer	—	1h	1h	—	1/2h	1/2h
Kontraktion	—	14	22	—	6	17
CO	68,2	57,7	54,2	69	64	57
H_2	28,9	21,12	14,3	30,26	24,8	18,31
N	2,9	3,1	3,1	0,74	0,63	0,99
CO_2	—	2,2	2,9	—	2,2	3,2
CH_4	—	1,88	3,5	—	2,37	3,5
Verbrauch an CO	—	10	14	—	5	12
Verbrauch an H_2	—	10	14	—	5	12
Verhältnis: verbrauchte CO : H_2	—	10 : 10	14 : 14	—	5 : 5	12 : 12
zu gebild. CO_2 : CH_4	—	: 2 : 2	: 3 : 3	—	: 2 : 2	: 3 : 3

welcher Weise aus den gasanalytischen Resultaten etwas über den Verlauf der chemischen Reaktion abgeleitet werden kann, sei zuerst auf die Untersuchung der nicht gasförmigen Reaktionsprodukte eingegangen.

Das Reaktionsprodukt jeder der vier verschiedenen Gasgemische wurde für sich untersucht, doch zeigte es sich, dass, soweit dies zu beurteilen möglich war, die gewonnenen Produkte in allen vier Fällen die gleichen sind. Im nachfolgenden will ich den Verlauf einer solchen Untersuchung schildern. Es sei aber vorausgeschickt, dass bei der geringen Ausbeute von Körpern, welche meist undeutlich charakterisiert, zum Teil vielleicht überhaupt noch unbekannt sind und bei der Wahrscheinlichkeit, dass wir es hier mit einer ganzen Reihe solcher Körper zu tun haben, ich mich nur auf die Vornahme einiger Reaktionen beschränken musste. Auf eine quantitative Bestimmung selbst des Formaldehyds habe ich verzichtet, da ja neben diesem, wie die folgende Untersuchung zeigen wird, noch andere Produkte von ausgeprägter Reduktionskraft gebildet worden sind, so dass eine jodometrische Bestimmung den Gesamtgehalt an reduzierender Substanz ergeben hätte. Bei dem wechselnden Verlauf der Reaktion wäre aber damit voraussichtlich nichts Wesentliches zu ihrer Erklärung gewonnen worden.

Beim Ausspülen des Reaktionsraumes mit Wasser nach Beendigung des Versuches zeigte sich, dass die nicht gasförmigen Reaktionsprodukte je nach Länge der Versuchsdauer verschieden sind, und zwar genau entsprechend der kürzeren und längeren Versuchsdauer, wie sie auch auf die reagierenden Gasmengen von Einfluss war.

Die bei kurzer, bis einstündiger Versuchsdauer entstandenen Reaktionsprodukte sind farblos, in Wasser vollkommen löslich und riechen sehr stark nach Formaldehyd. Die wässerige Lösung färbt sich nach längerem Stehen schwach gelblich.

Die von langen Versuchen stammenden Reaktionsprodukte sind gelbbraun gefärbt und lösen sich zum grössten Teil in Wasser mit gelbbrauner Farbe. Ein geringer, weisslich

gefärbter Teil bleibt jedoch ungelöst zurück und ist in Alkohol mit gelblicher Farbe löslich. Die wässerige Lösung riecht weniger stark nach Formaldehyd, dagegen macht sich deutlich ein Geruch nach verbranntem Zucker bemerkbar. Die alkoholische Lösung hat keinen charakteristischen Geruch. Die beiden wässrigen Lösungen reduzierten ammoniakalische Silbernitratlösung und in der Wärme auch Fehlingsche Lösung. Die alkoholische Lösung dagegen zeigte nur gegen ammoniakalische Silbernitratlösung schwach reduzierende Eigenschaften.

Die von kurzer Versuchsdauer stammende wässrige Lösung reagierte neutral und enthielt ausser Formaldehyd nur noch geringe Mengen eines braunen, festen Körpers, welcher nach Eindampfen der Lösung als glasiger, nichtkristallisierter Rückstand zurückblieb. Zu einer späteren Untersuchung wurde dasselbe aufbewahrt.

Die zweite, von längeren Versuchen stammende wässrige Lösung reagierte deutlich sauer. Sie wurde mit Bariumkarbonat neutralisiert und im Vakuum abdestilliert. Der bräunlich gefärbte Rückstand wurde mit Phosphorsäure versetzt und nochmals abdestilliert. Als Rückstand blieb eine kohlige Masse von stark brenzlichem Geruch zurück. Das Destillat hatte stark sauere Reaktion und wirkte auf ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erhitzen stark reduzierend. Ebenso auch auf Quecksilberchlorid. Damit war die Anwesenheit von Ameisensäure erwiesen,

Das Destillat vom Bariumkarbonat wurde mit Silberoxyd versetzt. Durch längeres Kochen am Rückflusskühler wurde das durch Oxydation des Formaldehydes entstandene Silberformiat zersetzt und nun die Flüssigkeit abdestilliert. Dabei konnte ich die für einen Alkohol charakteristischen Schlieren im Kühler beobachten. Tatsächlich wurde auch im Destillat Methylalkohol, und zwar in folgender Weise nachgewiesen. Wurde in die Flüssigkeit ein glühender Kupferdraht getaucht, dann dieselbe mit Resorcin versetzt und mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, so zeigte sich an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeitsschichten ein rosenroter Ring.

Ausser Methylalkohol war im Destillat nichts mehr enthalten.

Löb konstatierte bei der Einwirkung dunkeler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Gegenwart von Wasserdampf die Bildung von Glyoxal. Es war von Interesse, festzustellen, ob sich dasselbe auch bei Abwesenheit von Wasser bildet. Das monomolekulare Glyoxal ist nur sehr wenig beständig und geht namentlich bei Gegenwart von Wasser leicht in ein Polymeres über. Wenn es sich also unter Einwirkung der dunkelen elektrischen Entladungen bildet, so dürfte es im Elektrisatorraum schon als Polymeres zu finden sein. Um so mehr natürlich auch in der wässrigen Lösung der Reaktionsprodukte. Die wässrige Lösung des Glyoxalpolymeren reagiert jedoch in gleicher Weise wie das einfache Molekül. Da das Glyoxal, beziehungsweise sein Polymeres, ein fester wasserlöslicher Körper ist, so muss es im Abdampfrückstand der braunen Lösung der Reaktionsprodukte nachzuweisen sein. Dieselbe wurde daher im Vakuum eingedampft. Als Rückstand blieb eine glasige, braune, amorphe Substanz zurück. Dieselbe wurde wieder in Wasser gelöst und die Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Es bildete sich dabei ein gelber Niederschlag, welcher sich aber wegen seiner Zersetzlichkeit nicht reinigen liess. Allem Anscheine nach haben noch andere in dem braunen Produkt enthaltene Körper mit Phenylhydrazin reagiert. Infolge dieser Verunreinigungen lässt sich der Niederschlag auch nicht in kristallisierte Form bringen und ebensowenig konnte eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes durchgeführt werden. Doch liegt derselbe ungefähr zwischen 160^0 und 170^0, was dem Glyoxalosazon entsprechen würde. Der Körper färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure anfangs olivgrün, später hellbraun, mit rauchender Salzsäure anfangs ziegelrot, dann gelb. Damit ist aber dieser Körper als Glyoxalosazon hinreichend charakterisiert. Ueberdies wurde die wässerige Lösung des Abdampfrückstandes selbst auf Glyoxal geprüft. Mit Resorcin und konzentrierter Schwefel-

säure trat Rotfärbung ein. Die mit alkoholischer α-Naphthalösung gemischte Flüssigkeit bildet mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet eine blaugrüne Zone mit rötlicher Grenze. Es bildet sich also bei der Einwirkung dunkeler elektrischer Entladungen auch auf ein trockenes Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff Glyoxal.

Der braune, wasserlösliche Abdampfrückstand der Reaktionsprodukte vom kurzen Versuch ist nach seinem Aussehen und seinen Reaktionen mit dem Abdampfrückstand der Reaktionsprodukte von langer Versuchsdauer identisch. Bei wiederholtem Auflösen in Wasser und wieder Eindampfen bleibt immer ein Teil der Substanz als in Wasser unlöslich zurück. Dieser Teil löst sich in heissem Alkohol leicht auf. Es scheinen also beim Eindampfen der Lösung jedesmal chemische Vorgänge stattfinden, die vermutlich in einer Verharzung bestehen. Die sich bildenden alkohollöslichen Verharzungsprodukte sind jedenfalls mit den schon im Elektrisatorraum als wasserunlöslich zurückgebliebenen Produkten identisch.

Bei einer weiteren Untersuchung des braunen Rückstandes musste berücksichtigt werden, dass derselbe jedenfalls ein Gemisch von mehreren verschiedenartigen Substanzen ist. Aus diesem Grunde sowie auch wegen der geringen Ausbeute (das Gewicht der Gesamtmenge von vier Versuchen entsprechend den vier Gasgemischen mit je einer Versuchsdauer von 36 Stunden betrug nur 0,57 Gramm) wurde von einer organischen Elementaranalyse abgesehen. Der Mangel an typischen Reaktionen gestattet aber nur ein unsicheres Urteil über die Zusammensetzung der Produkte. Zuckerartige Körper, wie sie Slosse gefunden haben will, waren nicht nachzuweisen. Um mich aber zu überzeugen, ob nicht verwandte kohlehydratartige Körper entstehen, deren Bildung ja auch Berthelot annimmt, wurde sowohl die Benzoylierung als auch die Azethylierung der braunen Produkte ausgeführt. Ein Teil der Substanz wurde in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Benzoylchlorid und Natronlauge sukzessive versetzt und

geschüttelt. Dies wurde einige Male wiederholt, und zwar so lange, bis keine Zunahme des gebildeten Niederschlages mehr beobachtet werden konnte und die Flüssigkeit dauernd neutral blieb. Der gebildete geblichweisse, flockige Niederschlag ist in Alkohol leicht, in Wasser sowohl wie auch Aether aber unlöslich. Er wurde so zu reinigen versucht, dass seine alkoholische Lösung mit viel Wasser versetzt wurde, wobei er sich in Form eines feinen, weissen Niederschlages wieder ausscheidet. Derselbe zeigte sich aber nach dem Filtrieren und Trocknen noch immer nicht genügend rein, denn die genaue Bestimmung seines Schmelzpunktes gelang nicht. Beim Erhitzen färbte sich der Körper sofort dunkel, während gleichzeitig am oberen Rand des Schmelzpunktröhrchens sich kleine Benzoësäure-Kriställchen ausschieden. Der Schmelzpunkt scheint zwischen 130° und 140° zu liegen. Die Substanz zeigte übrigens nicht die für die Benzoylverbindungen der Zuckerarten charakteristische Furfurolreaktion. Ein anderer Teil des ursprünglichen Reaktionsproduktes wurde in folgender Weise in die Azetylverbindung überzuführen versucht. Die Substanz wurde mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumazetat mehrere Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wurde zur Trockene eingedampft und der erhaltene dunkelbraune Rückstand in sorgfältigster Weise von überschüssigem Natriumacetat sowie Essigsäureanhydrid befreit, hierauf durch Kochen mit Natronlauge verseift, eingedampft und der Rückstand auf Essigsäure geprüft. Derselbe zeigte Kakodylreaktion und ist somit durch die Verseifung Essigsäure abgespalten worden. Man hat es also tatsächlich hier mit einer Azetylverbindung zu tun gehabt.

Was den wasserunlöslichen Teil der Reaktionsprodukte von längeren Versuchen anbelangt, so wurde derselbe einigemal mit heissem Wasser behandelt, wobei doch noch ein Teil desselben mit gelbbrauner Farbe in Lösung ging. Der ungelöst gebliebene Rückstand ist nahezu farblos und scheint bei längerem Stehen in einen kristallinischen Zustand über-

zugehen. Es lässt sich eine Azetylverbindung dieses Körpers darstellen, beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge findet dagegen keine Ausscheidung statt. Wegen der ausserordentlich geringen Menge des alkohollöslichen Teiles war es nicht möglich, damit noch weitere Untersuchungen anzustellen. Was den wässrigen Auszug anbelangt, so scheint derselbe mit den wasserlöslichen Reaktionsprodukten identisch zu sein. Bei der ziemlich geringen Löslichkeit derselben in Wasser ist es sehr leicht möglich, dass trotz des wiederholten Ausspülens mit Wasser ein Teil der wasserlöslichen Produkte im Elektrisatorrohr zurückgeblieben ist und erst beim Ausspülen mit heissem Alkohol zugleich mit dem alkohollöslichen Teil herausgelöst worden ist.

Wenn man von der Bildung von Ameisensäure und Methylalkohol, die sich kaum aus den gasanalytischen Resultaten erklären lässt, absieht, so könnte man aus den analytischen Daten folgende Ueberlegung ableiten:

Wiewohl wir entsprechend der schon betonten Vieldeutigkeit der Ergebnisse der quantitativen Gasanalyse gezwungen sind, eine ganze Reihe von möglichen Reaktionsgleichungen anzunehmen, so lassen sich die meisten Reaktionen in zwei Gruppen zusammenfassen, von denen der einen alle Reaktionen von kurzer, bis ca. 1stündiger Dauer angehören, während die andere die meisten Versuche von langer Dauer umfasst. Zu den letzteren sind auch jene einstündigen Versuche zuzuzählen, bei denen der Reaktionsraum von den Reaktionsprodukten eines vorausgehenden Versuches nicht gereinigt wurde. Viele Versuche von sehr langer Dauer, welche sich in keine der beiden Gruppen einreihen lassen, zeigen derart verwickelte Verhältnisse, dass es wohl kaum möglich ist, sie in ein einheitliches System zu bringen.

Von diesen abgesehen, lassen sich die zwei Gruppen durch folgende zwei allgemeine Gleichungen darstellen:

I. $nCO + nH_2 = aCO_2 + aCH_4 + C_{n-2a}\,H_{2n-4a}\,O_{n-2a}$

II. $2nCO + nH_2 = aCO_2 + C_{2n-a}\,H_{2n}\,O_{2n-2a}$

Die Gleichung I lässt sich aber auch folgendermassen schreiben: $nCO + nH_2 = aCO_2 + aCH_4 + (n-2a)\,CH_2O$.

Wir sehen also, dass wir es in diesem Falle mit Formaldehyd oder dessen Polymeren zu tun haben. Wird jedoch $n = 2a$, wie dies bei vielen meiner sehr kurzen Versuche, aber auch bei einigen von längerer Dauer der Fall war, so kommen wir zu demselben Resultate, wie es Brodie aus seinen experimentellen Untersuchungen folgert, dass nämlich die Reaktion nach der Gleichung

$$2\,CO + 2\,H_2 = CO_2 + CH_4$$

verläuft. Dies scheint auch anfangs tatsächlich immer der Fall zu sein und unter besonderen unbekannten Bedingungen, die bei den Untersuchungen Brodies gegeben waren, scheint sich dieser Reaktionsverlauf längere Zeit zu erhalten. Im allgemeinen jedoch muss diese Reaktion sehr rasch verlaufen, da auch bei Durchleitungsversuchen, bei denen ja bekanntermassen die Gasteilchen nur kurze Zeit im Reaktionsraum verweilen, Formaldehyd in beträchtlichen Mengen nachweisbar ist, ein Zeichen dafür, dass der Prozess der Formaldehydbildung sehr bald einsetzt. Die Grösse des Gasanteiles, welcher an diesem letzteren Prozess sich beteiligt, ist, wie die Gasanalysen zeigen, sehr verschieden. Wovon dieselbe abhängt, konnte nicht festgestellt werden. Konnte er aber, wie dies bei Versuchen von Brodie und einigen meiner Versuche der Fall war, gleich 0 werden, so kann er ebensogut bei anderen Bedingungen, welche bei den Versuchen Losanitsch und Jovitschitsch zufälligerweise eintrafen, gleich 1 sein. Damit erklärt es sich, wenn die genannten Forscher die Bildung von Formaldehyd allein beobachtet haben.

Die Gleichung II, welche den Versuchen von längerer Dauer entspricht, lässt vielerlei Deutungen zu. Die allgemeine Formel, welche sich daraus für das Reaktionsprodukt ergibt, wird aber für den Fall, dass $n = 2a$ ist, folgendermassen vereinfacht:

$$C_{2n-a}H_{2n}O_{2n-2a} = C_{8a}H_{4a}O_{2a} = a(C_8H_4O_2) = a(3\,CH_2O - H_2O)$$

Dieser Fall kommt in unseren analytischen Tabellen ziemlich häufig vor und wir haben es dann also mit Körpern zu tun, welche wasserärmer als Formaldehyd sind. Die Bildung solcher Körper hat auch Berthelot allerdings nur bei Gemischen von viel Wasserstoff mit wenig Kohlenoxyd angenommen.

Unter der Annahme der Bildung solcher Körper erscheint die gleichzeitige Bildung von Wasser sehr unwahrscheinlich, da wir dann zu ausserordentlich kohlenstoffreichen Körpern kommen würden. Weit eher ist im Gegenteil anzunehmen, dass solche Körper Wasser aufzunehmen vermögen und vielleicht ist darauf die Bildung der in wässeriger Lösung nachgewiesenen Ameisensäure und des Methylalkohols zurückzuführen.

Kehren wir nun zur Besprechung der Berthelotschen Formel $bCH_2O - cH_2O$ zurück, so sehen wir, dass dieselbe ihre einfache Gestalt für $b = 2$ und $c = 1$ erhält, nämlich C_2H_2O wird.

Es gibt nun einen gasförmigen Körper, das Keten, dessen Zusammensetzung dieser Formel entspricht. Nachdem einzelne Analysen auf die Bildung dieses Körpers hinweisen, er selbst aber in den gasförmigen Reaktionsprodukten bei den messenden Versuchen nicht gefunden wurde, so war auch hier wieder die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass eine Polymerisation im Reaktionsraum stattgefunden hat. Um also die Bildung des Ketens nachzuweisen, müsste es entweder als solches bei einem Durchleitungsversuch identifiziert werden, oder aber müsste man die Anwesenheit eines seiner Polymerisationsprodukte in den festen und flüssigen Reaktionsprodukten nachweisen. Da das einzige einigermassen bekannte Polymere, die Dehydrazetsäure keine charakteristischen Reaktionen zeigt, eine elementaranalytische Untersuchung aber aus den einleitend zu dieser Arbeit genannten Gründen undurchführbar war, so konnte ich nur beim Durchleitungsversuch einigermassen auf Erfolg hoffen.

Wegen seiner energischeren Wirkung wurde als Stromquelle ein Induktorium gewählt. Es wurden alle bei der

quantitativen Untersuchung in Betracht gezogenen Gasgemische in längeren Durchleitungsversuchen der Reaktion unterworfen und da das Keten die Eigenschaft hat, Brom zu addieren, so wurde eine schwache ätherische Bromlösung als Absorptionsflüssigkeit vorgelegt. Dabei sollte sich nach der Gleichung: $C_2H_2O + Br_2 = C_2Br_2H_2O$ Azetylbromid als gelbe ölige Flüssigkeit in dem vorgelegten Absorptionsgefäss ausscheiden. Erst nach mehreren Tagen konnte ich allerdings die Bildung eines gelbbraunen Oeles beobachten, welches in Form schwerer Tropfen auf den Boden des Absorptionsgläschens niederfiel, jedoch stellte es sich heraus, dass es sich hier um ein bromwasserstoffhaltiges Zersetzungsprodukt der ätherischen Bromlösung handelt. Es wurde daher bei einem zweiten Versuch statt Aether Chloroform verwendet. In diesem Falle konnte keinerlei Ausscheidung wahrgenommen werden. Wurde jedoch nach längerer Versuchsdauer das Chloroform mit Wasser ausgeschüttelt, und dann dieses Wasser auf einem Uhrglase im Vakuum verdunsten gelassen, so blieb ein geringer weisser Rückstand von kristallinischer, nadelförmiger Struktur zurück, welcher, auf dem Platinblech erhitzt, verkohlte und dann verbrannte. Seine wässerige Lösung zeigte deutlich sauere Reaktion, ohne dass darin Bromwasserstoff nachgewiesen werden konnte. Ich hatte es also hier tatsächlich mit einem organischen Körper von sauerem Charakter zu tun. Bei längerem Stehen selbst im Exsikkator unter Vakuum zersetzt sich dieser Körper unter Bildung eines tiefbraunen Oeles.

Dieses zeigt nicht nur die Bromreaktion, sondern die Kakodylreaktion, womit bewiesen ist, dass der ursprüngliche Körper ein bromhaltiges Azetylderivat war. Auch sein öliges Zersetzungsprodukt reagiert sauer und bildet mit Barium ein wasserlösliches Salz, aus dessen wässriger Lösung es auf Zusatz von Alkohol wieder gefällt wird.

Weitere Reaktionen sowie die Bestimmung des Schmelzpunktes konnten infolge der überaus geringen Mengen der Substanz und ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht mehr vor-

genommen werden. Die geringe Menge machte jede Reinigung der Substanz unmöglich, im ungereinigten Zustand aber wird sie bei Bestimmung des Schmelzpunktes schon durch gelindes Erwärmen unter Zersetzung braunrot und verkohlt schliesslich.

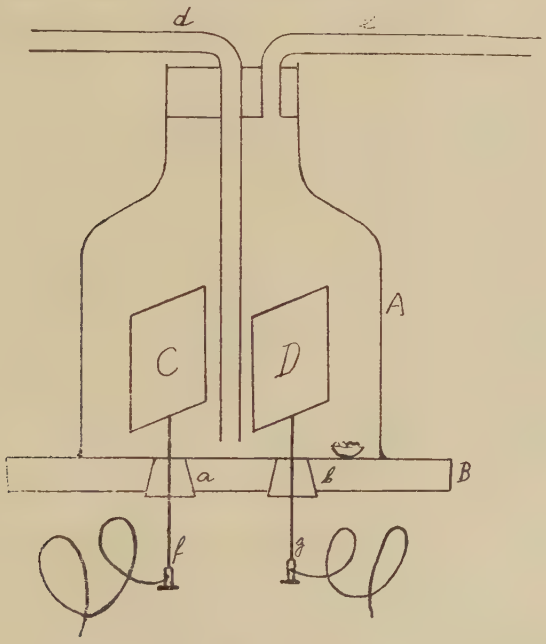
Wenn mithin also auch der unzweifelhafte Beweis für die Bildung von Keten nicht erbracht werden konnte, so sprechen doch für die Wahrscheinlichkeit derselben einige Anzeichen.

Zum Schluss dieser Betrachtung über die Reaktion zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd möchte ich noch auf den Nachweis von Wasserdampf in den Reaktionsgasen zurückkommen.

So gering auch theoretisch die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Wasser bei diesen Reaktionen ist, so sollte doch kein Mittel unversucht bleiben, die Frage auch auf experimentellem Wege zu entscheiden. Leider konnte ich auch dabei zu keinem unzweifelhaften Resultat gelangen. Der Grund dafür lag darin, dass, abgesehen von den an und für sich geringen Ausbeuten, Formaldehyddampf und, wie wir oben gesehen haben, vielleicht auch noch Dämpfe anderer organischer Körper in den Reaktionsgasen enthalten sind, welche bei einer Bestimmung des Wassers störend gewirkt haben können. Wenn also nach dem Durchleiten der Reaktionsgase durch ein wasserabsorbierendes Mittel auch eine geringfügige Gewichtszunahme des Absorptionsgefässes zu beobachten war (sie betrug bei Anwendung eines Chlorkalziumrohres nach sechsstündigem Durchleiten 0,0057 g!), so ist damit noch keineswegs gesagt, dass dieselbe durch aufgenommenes Wasser verursacht worden sein muss, denn es konnten sich darin geringe Mengen anderer Reaktionsprodukte kondensiert haben. Versuche, vielleicht mit Hilfe einer anderen Apparatur zum Ziele zu gelangen, wurden auch diesmal vorgenommen, doch wurden dazu jene Apparate, welche früher vorübergehend in Anwendung gestanden sind und sich dabei nicht bewährt haben, nicht wieder herangezogen.

Der neue, hier in Anwendung gebrachte Apparat bestand in einer oben mit einem Hals versehenen Glasglocke A, welche auf einer an zwei Stellen durchbohrten Glasplatte B

ruhte und an den Kanten von aussen durch eine Fettschichte gedichtet war. In den so gebildeten Reaktionsraum führte durch den Hals der Glocke ein längeres und ein kürzeres Rohr d beziehungsweise e. Von unten traten durch die Bohrungen a und b der Glasplatte, mittels Gummistopfen abgedichtet, die beiden Stromführungsdrähte f und g in den



Reaktionsraum und waren dort mit je einer aufrechtstehenden, zwischen je zwei Glasplatten eingespannten Stanniolbelegung C und D verbunden. Das Gasgemisch wurde bei d in den Apparat geleitet, um ihn durch e wieder zu verlassen. Da sich die Reaktion immer nur in der Gasschichte abspielen kann, welche sich jeweilig zwischen den beiden Belegungen befindet, so war zu erwarten, dass sich in diesem Falle die Reaktionsprodukte im Apparat selbst aufspeichern lassen würden, ohne befürchten zu müssen, dass sie dabei wieder weiter zersetzt werden, da ja der grösste Teil des Reaktions-

raumes sich ausserhalb des Wirkungsgebietes der dunklen elektrischen Entladungen befindet. Es müssten daher z. B. einige Körnchen Chlorkalzium in einem Schälchen in den Reaktionsraum unter die Glocke gebracht, im Falle dass sich Wasser bei der Reaktion bildet, bei genügend langer Versuchsdauer zerfliessen, was von aussen beobachtet werden könnte, ohne dass das Chlorkalzium auch nur kurze Zeit mit der feuchten Luft des Arbeitsraumes in Berührung gekommen wäre.

Infolge von zwischen den Belegungen auftretenden Funkenentladungen konnte aber auch dieser Apparat nicht benützt werden, so dass auch die Frage, ob sich bei den hier behandelten Reaktionen Wasser bildet, unentschieden bleiben musste.

Die Bildung von Methan bei diesen Reaktionen veranlasste mich, in der Folge Gasgemische den dunkelen elektrischen Entladungen zu unterwerfen, welche neben den bisher behandelten beiden Gasen Kohlenoxyd und Wasserstoff auch noch Methan enthielten. Ich hoffte einerseits auf diesem Wege neue Aufschlüsse über die Wirkungsweise des Methans auch bei den bisher untersuchten Reaktionen zu gewinnen, anderseits auch vielleicht bessere Ausbeuten an flüssigen und festen Reaktionsprodukten, von welchen zu erwarten war, dass sie den bei den bisherigen Versuchen entstandenen mindestens sehr ähnlich sein dürften, zu erhalten. Jedoch hat sich weder die eine noch die andere Erwartung erfüllt, denn wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen werden, ist bei diesen Gasgemischen der Reaktionsverlauf wieder ein ganz anderer als zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff allein.

Versuche mit Gemischen von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan.

Nachdem hier die qualitative Analyse ergeben hatte, dass in den Reaktionsgasen ausser Kohlensäure kein weiteres neues Reaktionsprodukt enthalten ist, wurde sogleich zur quantitativen Untersuchung derselben geschritten. Vorerst aber

wurde, wie gewöhnlich, ein Dauerversuch behufs Bestimmung der Kontraktion vorgenommen.

Das Gasgemisch hatte folgendes Mischungsverhältnis:

$$CO : H_2 : CH_4 = 3 : 4 : 3$$

(Gasgemisch I).

Die Kontraktion nimmt also in den drei ersten Stunden sehr stark, und zwar um ca. 7 cm^3 pro Stunde zu. Von da ab beträgt dieselbe pro Stunde nur mehr 3 cm^3 und dieser stündliche Zuwachs bleibt bis nahe an den Gleichgewichtszustand erhalten. Es scheint demnach, dass auch hier die Reaktion in zwei Stufen verläuft.

Zeit in Stunden	Kontraktion in % des ursprünglichen Volumens
1	7,2
2	14,8
3	22,0
4	24
5	27
6	30
7	33
8	37
9	40
10	41
11	42

Das Ergebnis der Gasanalyse ist in folgender Tabelle dargestellt:

	Ursprüngl. Gas-gemisch	Transformator					Induktorium	
Versuch Nr.		1	2	3	4	5	6	7
Stromverhältnisse	—	8500 V. 10 A.	8500 V. 10 A.	8600 V. 10 A.	8500 V. 10 A.	8500 V. 10 A.	—	—
Versuchsdauer	—	1h	2h	2h	10h	12h	2h	3h
Kontraktion	—	7,2	13,2	15,8	40	4,5	15,8	18,6
CO	29	24,4	21	19,6	5	3	18,9	16,2
H_2	39,6	39,49	39,5	39,2	39,5	39,55	39,7	40,1
CH_4	29,4	25,84	23,1	22	11,0	10,4	21,31	20,84
N	2,0	1,87	1,4	1.6	2,3	1,95	2,29	2,26
CO_2	—	1,2	1,8	2	2,2	2,1	2	2
Verbrauch an CO	—	4,6	8	9,4	24	26	10,1	12,8
Verbrauch an H_2	—	0	0	0	0	0	0	0
Verbrauch an CH_4	—	3,5	6,3	7,4	18,4	19	7,69	8,56
Verhältnis: verbrauchte CO : CH_4 zu H_2 : gebildete CO_2	—	4 : 3 : 0 : 1	8 : 6 : 0 : 2	8 : 6 : 0 : 2/3	8 : 6 : 0 : 2/3	8 : 6 : 0 : 2	8 : 6 0 : 2	8 : 6 : 0 : 4/3

Die quantitative Untersuchung ergibt also die höchst auffallende Tatsache, dass der Wasserstoff sich an der Reaktion nicht beteiligt. Weiters ersieht man aus der Tabelle, dass das Verhältnis der verbrauchten Mengen Kohlenoxyd und Methan ungefähr 4 : 3 beträgt, und dasselbe ganz unabhängig von der Versuchsdauer ist, so zwar, dass es bis zur Erreichung des Gleichgewichtes erhalten bleibt. Dagegen bleibt die Menge der gebildeten Kohlensäure stets konstant. Dieser letztere Umstand lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass die anfangs unter Kohlensäureanspaltung gebildeten Körper von einem bestimmten Zeitpunkt angefangen, Methan und Kohlenoxyd vollkommen, also ohne weitere Kohlensäureabspaltung aufzunehmen vermögen. Dadurch wäre die zweite Reaktionsstufe gekennzeichnet, deren Beginn dann auch hinreichend genau mit der plötzlichen Aenderung der Kontraktionszunahme zusammenfällt. Um nun zu konstatieren, ob die Reaktion auch bei einem anderen Mischungsverhältnis in der gleichen Weise ohne Beteiligung des Wasserstoffes vor sich geht oder ob nicht nur durch ein zufälliges Zusammentreffen, die ursprüngliche Zusammensetzung des Gasgemisches einem derartigen Reaktionsverlauf entspricht, wurde ein zweites Gasgemenge, und zwar von dem Mischungsverhältnis:

Zeit in Stunden	Kontraktion in % des ursprünglichen Volumens
1	5,2
2	10,2
3	15
4	21
5	24
6	27
7	28,5
8	30
9	32
10	34,5
11	37
12	39
13	41
14	41

$$CO : H_2 : CH_4 = 1 : 3 : 1$$

(Gasgemisch II) der Untersuchung unterworfen. Auch bei diesem Mischungsverhältnis deutet das Ergebnis der Kontraktionsmessungen, wie die nebenstehende Tabelle zeigt, auf den Verlauf der Reaktion in zwei Stufen hin, denn die Kontraktion nimmt hier anfangs pro Stunde um 4 cm^3, dann aber von der fünften Stunde angefangen um ca. 2 cm^3 zu. Im allgemeinen

zeigt es sich aber, dass hier die Reaktion langsamer verläuft, als im vorhergehenden Falle.

Die gasanalytischen Daten für eine Reihe von Versuchen mit diesem Gasgemisch finden sich in untenstehender Tabelle angegeben.

	Ursprüngl. Gas-gemisch	Transformator					
Versuch Nr.		1	2	3	4	5	6
Stromverhältnisse	—	8000 V. 10 A.	8500 V. 10 A.	8000 V. 10 A.	8000 V. 12 A.	8000 V. 10 A.	8000 V. 10 A.
Versuchsdauer . .	—	1h	1h	3h	3h	6h	14h
Kontraktion . . .	—	5,8	6,3	20	20	25,9	35,3
CO	17,1	13,4	13,2	4,4	4,2	4,3	0
H_2	63,5	63,07	63,1	63,29	63,7	57,28	54,8
CH_4	18,21	15,38	15,45	9,1	9,2	10,22	8,2
N	1,19	1,55	1,15	1,3	1,1	1,3	0,8
CO_2	—	0,8	0,8	1,9	1,8	1	0,9
Verbrauch an CO .	—	3,7	3,9	12,7	12,9	12,8	17,1
Verbrauch an H_2 .	—	0	0	0	0	6,22	8,7
Verbrauch an CH_4	—	2,83	2,76	9,11	9,01	7,99	10,01
Verhältnis: verbrauchte CO : CH_4 zu H : gebildete CH_2	—	4 : 3 : 0 : 1	4 : 3 : 0 : 1	4 : 3 : 0 : 2/3	4 : 3 : 0 : 2/3	12,8 : 7,99 : 6,22 : 1	17 : 10 : 9 : 1

Anfangs beteiligt sich also auch hier der Wasserstoff nicht an der Reaktion. Dagegen tritt er hier später, wie Versuch 5 zeigt, von der sechsten Stunde ab, in Reaktion. Die Kohlensäure, welche, solange der Wasserstoff nicht mitreagiert, sich in ihrer Menge ziemlich konstant hält, und zwar 2 cm^3 nicht überschreitet, beginnt von da ab abzunehmen, während gleichzeitig das Methan in weit geringerem Masse als bis zu diesem Zeitpunkt in Reaktion tritt. Es ist nun naheliegend, zwischen den geschilderten Aenderungen der quantitativen Verhältnisse der einzelnen Gase einerseits und der nach der fünften Stunde eintretenden Kontraktionsänderung anderseits einen Zusammenhang anzunehmen.

Aus diesem Grunde wurden nach vier- bis fünfstündiger Versuchsdauer gasanalytische Untersuchungen vorgenommen, die im nachfolgenden verzeichnet werden mögen:

	Ursprüngl. Gas-gemisch	Induktorium		Transformator	
Versuch Nr.		1	2	3	4
Stromverhältnisse	—	—	—	8000 V. 10 A.	8000 V. 10 A.
Versuchsdauer . .	—	4h 15′	4h 30′	4h 45′	5h
Kontraktion . . .	—	20	24,9	27,2	27,1
CO	17,1	4,4	4	4,2	3,8
H_2	63,5	63	57,2	56,8	57,3
CH_4	18,21	9,8	10,41	9,1	9,2
N	1,19	1,0	1,49	1,1	1,0
CO_2	—	1,8	2	1,6	1,6
Verbrauch an CO .	—	12,7	13,1	12,9	13,3
Verbrauch an H_2 .	—	0	6,3	6,7	6,2
Verbrauch an CH_4	—	8,41	7,8	9,11	9,01
Verhältnis: verbrauchte CO : CH_4 zu H_2 : gebildete CO_2	—	12,7 : 8,41 : 0 : 2	13,1 : 7,8 : 6,3 : 2	12,9 : 9,11 : 6,7 : 1,6	13,3 : 9,01 : 6,2 ; 1,6

Es zeigt sich also, dass das Verhältnis der verbrauchten Mengen Kohlenoxyd und Methan in diesem Zeitpunkt noch dasselbe wie anfangs geblieben ist, nämlich 4 : 3 beträgt, während dagegen der Wasserstoff tatsächlich schon in Reaktion zu treten beginnt, und zwar in einer Menge, welche sich zu der des reagierenden Kohlenoxydes wie 2 : 4 verhält.

Auch die Menge der gebildeten Kohlensäure behält hier noch ihren anfänglichen konstanten Betrag von 2 cm^3 bei.

Erst später tritt eine Verminderung der Kohlensäuremenge ein, während gleichzeitig dann auch die Menge des verbrauchten Methans langsam abnimmt bis sich schliesslich das Verhältnis der in Reaktion tretenden Gasmengen dem Wert $CO : CH_4 : H_2 = 8 : 5 : 4$ nähert. Auf Grund der bisher gemachten Beobachtungen haben wir es also hier je nach

der Zusammensetzung des ursprünglichen Gasgemisches und je nach der Versuchsdauer mit folgenden Prozessen zu tun:

Gasgemisch I

bis zur vierten Stunde: $4\,CO + 3\,CH_4 = CO_2 + C_6H_{12}O_2$

von der vierten Stunde ab: $a\,(4\,CO + 3\,CH_4) = 2\,CO_2 + C_{7a-2}H_{12a}O_{4a-4}$

Gasgemisch II

bis zur fünften Stunde: $a\,(4\,CO + 3\,CH_4) = 2\,CO_2 + C_{7a-2}H_{12a}O_{4a-4}$

von der fünften Stunde ab anfangs: $a\,(4\,CO + 3\,CH_4 + 2\,H_2) = CO_2 + C_{7a-1}H_{16a}O_{4a-2}$

nähert sich später: $a\,(8\,CO + 5\,CH_4 + 4\,H_2) = CO_2 + C_{12a-1}H_{28a}O_{6a-2}$

Schon die Ergebnisse der Gasanalyse zeigen uns also, dass hier der Verlauf der Reaktion ein ganz anderer ist, als wie er sich zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd allein abgespielt hat. Auch dann noch, wenn im ursprünglichen Gasgemisch die Menge des Wasserstoffes gegenüber der der beiden anderen Gase bedeutend überwiegt, reagieren anfänglich nur Kohlenoxyd und Methan mit einander und auch hier tritt erst in einem fortgeschrittenerem Stadium der Wasserstoff in Reaktion. Die gasanalytischen Daten, aus denen diese Tatsache ohne weiters ersichtlich wird, finden sich in umstehender Tabelle. (Siehe S. 64.)

Die Reaktion verläuft hier also viel langsamer und der Gleichgewichtszustand wird bald erreicht. Die Mengen der in Reaktion getretenen Gase sind ganz andere als in den bisher untersuchten Fällen, doch lässt sich eine bestimmte Beziehung zwischen denselben, wie bei den bisher behandelten Gasgemischen nicht herauslesen. Dies mag zum Teil in der überwiegenden Menge des Wasserstoffes seinen Grund haben, die eine wesentliche Fehlerquelle bei der gasanalytischen

	Ursprüngl. Gas-gemisch	Transformator		
Versuch Nr.		1	2	3
Stromverhältnisse	—	8500 V. 10 A.	8500 V. 10 A.	8000 V. 6h
Versuchsdauer	—	2h	3h	10h
Kontraktion	—	4	5	10,5
CO	3,4	1,6	1,6	0,7
H_2	81,64	81,76	81,36	76,9
CH_4	9,56	6,34	5,38	5,52
N	5,4	5,3	5,26	5,88
CO_2	—	1,0	1,4	0,4
Verbrauch an CO	—	1,8	1,8	2,7
Verbrauch an H_2	—	0	0	4,74
Verbrauch an CH_4	—	3,22	4,18	4,04
Verhältnis: verbrauchte CO : CH_4	—	1,8 : 3,22	1,8 : 4,18	2,7 : 4,04
zu H_2 : gebildete CO_2	—	: 0,1	: 0 : 1,4	: 4,74 : 0,4

Untersuchung darstellt, so dass hier die gewonnenen Resultate in geringerem Masse als bei den vorhergehenden Gasgemischen Anspruch auf Genauigkeit machen können.

Von allen drei der hier besprochenen Gasgemengen lässt sich im allgemeinen sagen, dass ausser den bisher hervorgehobenen Beziehungen ein enger Zusammenhang sich nicht finden lässt, ja man könnte behaupten, dass nahezu jeder Veränderung in der Zusammensetzung des ursprünglichen Gasgemisches ein in quantitativer Hinsicht anderer Reaktionsverlauf entspricht. Dementsprechend liessen sich keinerlei Schlussfolgerungen auf die Art der gebildeten Reaktionsprodukte ziehen, so dass man im erhöhten Masse darauf angewiesen war, sich durch die Untersuchung der flüssigen und festen Produkte ein Bild von dem wahrscheinlichen Verlauf der Reaktion zu machen.

Wenden wir uns nun der Besprechung der gebildeten festen und flüssigen Reaktionsprodukte zu, so ist hervor-

zuheben, dass dieselben anfangs nahezu farblos sind und erst nach fünf- bis sechsstündiger Versuchsdauer eine schwach gelbliche Färbung annehmen. Schon dem äusseren Aussehen nach zeigt es sich also, dass in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Gasanalyse, der Versuchsdauer entsprechend verschiedene Reaktionsprodukte gebildet werden. Dieselben sind alle im Wasser mit schwach gelblicher Färbung löslich. Die wässrigen Lösungen reagieren sauer, haben die Eigenschaft, ammoniakalische Silbernitratlösung, nicht aber Fehlingsche Lösung zu reduzieren und färben sich bei längerem Stehen dunkler, ohne aber dass sich dabei sonst etwas anderes an ihren ursprünglichen Eigenschaften geändert hätte.

Bei der Untersuchung der gebildeten Substanzen wurde analog den früheren Fällen vorgegangen.

Die wässrige Lösung wurde mit Bariumkarbonat neutralisiert und im Vakuum destilliert. Das Destillat war völlig farblos und hatte einen intensiven aldehydartigen Geruch. Der Destillationsrückstand, eine hellbraune Substanz von brenzlichem, beinahe teerartigem Geruch, musste die Bariumsalze der etwa vorhanden gewesenen Säuren enthalten. Um diese in freien Zustand überzuführen, wurde das braune Produkt in bekannter Weise mit Phosphorsäure zerlegt. Der Rückstand dieser zweiten Destillation war eine tiefschwarze Masse, welche ausgesprochen nach Teer roch. Im Destillat konnte Ameisensäure, aber keine Essigsäure nachgewiesen werden.

Das von der Destillation mit Bariumkarbonat stammende Destillat wurde zur Ueberführung der darin enthaltenen Aldehyde in Säuren mit Silberoxyd versetzt. Beim Erwärmen fand Silberausscheidung statt, womit Anwesenheit von Formaldehyd nachgewiesen war. Aber auch dann noch, als keine weitere Silberausscheidung mehr beobachtet wurde, konnte noch Silber in der Lösung nachgewiesen werden. Es waren somit noch andere Aldehyde in der ursprünglichen Lösung enthalten, welche durch das Silberoxyd zu Säuren oxydiert

worden sind. Letztere hatten sich dann mit dem im Ueberschuss zugesetzten Silberoxyd zu wasserlöslichen Silbersalzen vereinigt. Bei dem Versuche, durch Zersetzen derselben mittels Schwefelwasserstoff die freien Säuren wieder zu gewinnen, trat ein intensiver Geruch nach organischen Schwefelverbindungen auf.

Da sich also auf diesem Wege die freien Säuren nicht isolieren liessen, so wurde versucht, die Aldehyde auf anderem Wege zu erkennen:

Es wurden zwei Lösungen, und zwar eine (Lösung I) von kurzen und eine zweite (Lösung II) von langen Versuchen stammend, in der nachfolgenden Weise behandelt.

Zuerst wurden sie in bekannter Weise mit Silberoxyd versetzt und hierauf wurde ein Teil der Flüssigkeit abdestilliert, wobei anzunehmen war, dass eventuell enthaltene Alkohole in das Destillat übergehen. Im Destillat von Lösung I konnten keine solchen nachgewiesen werden, während in demjenigen von Lösung II sowohl Methyl- als auch Aethylalkohol nachweisbar waren. Ersterer wurde durch die bekannte Resorcinreaktion, letzterer durch Ueberführung in Jodoform mittels Jod und Kalilauge erkannt.

In den nach der Destillation zurückgebliebenen Teilen der beiden Lösungen war naturgemäss Silber ausgeschieden. Die Lösungen wurden von diesem abfiltriert, zur Isolierung der freien Säuren mit Phosphorsäure versetzt und hierauf der Destillation unterworfen, um die flüchtigen von den nichtflüchtigen Säuren zu trennen. Da die letzteren in Wasser meist schwer löslich sind, war zu erwarten, dass, falls solche anwesend sind, sie sich mit fortschreitender Konzentration der Lösungen ausscheiden. In der Tat war in beiden alsbald eine Trübung eingetreten und Aether entzog ihnen kleine Anteile einer sauer reagierenden Substanz, wobei sie wieder klar wurden. Nach dem Verdunsten der abgehobenen ätherischen Lösungen zeigte sich jedoch, dass ihre Menge viel zu gering war, um eine nähere Untersuchung durchzuführen. Wir müssen uns also nur darauf beschränken, festzustellen, dass

sowohl bei kürzerer als auch bei längerer Versuchsdauer geringe Mengen höherer Aldehyde gebildet werden. In den beiden Destillaten, welche die flüchtigen Säuren enthalten sollten, konnte ausser Essigsäure keine andere Säure gefunden werden. Damit ist also noch die Anwesenheit von Azetaldehyd in den ursprünglichen Lösungen nachgewiesen.

Eine eigentümliche Erscheinung bei der Untersuchung der Lösung II gibt uns Andeutungen, dass bei längerer Versuchsdauer auch Oxyaldehyde gebildet werden. Als nämlich die Lösung II mit Kaliumkarbonat versetzt wurde, trat sofort neuerliche Silberausscheidung ein. Eine weitere Bestätigung für diese Annahme dürfte auch darin liegen, dass es gelungen ist, eine Benzoylverbindung darzustellen, zu deren näherer Untersuchung leider die erhaltenen Mengen nicht ausreichend waren.

Wir können die Ergebnisse der Untersuchung über die flüssigen und festen Reaktionsprodukte dahin zusammenfassen, dass bei den kürzeren Versuchen Formaldehyd, Azetaldehyd, in geringerer Menge auch höhere Aldehyde sowie auch Ameisensäure gebildet werden, zu welchen bei längeren Versuchen auch noch Methyl- und Aethylalkohol und vielleicht noch Oxyaldehyde hinzutreten.

Ein Ausbau der durch die Gasanalyse gewonnenen Reaktionsgleichungen konnte jedoch durch obige Ergebnisse infolge der Kompliziertheit der sich bei den Reaktionen abspielenden Vorgänge nicht erreicht werden.

Versuche mit Kohlenoxyd und Methan.

Da bei einem Gemisch von Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff der letztere sich anfangs an der Reaktion nicht beteiligt, so müssen die gebildeten Reaktionsprodukte in diesem Falle die gleichen sein, wie sie sich bei Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch, welches nur aus Kohlenoxyd und Methan besteht, bilden. Es war deshalb von Interesse, vergleichsweise Versuche mit einem solchen

Gasgemisch durchzuführen. Das Ergebnis der qualitativen Untersuchung der festen und flüssigen Reaktionsprodukte war, dass dieselben in der Tat mit den im früheren Falle bei kürzeren Versuchen gebildeten übereinstimmten. Es wurde nämlich als Hauptprodukt Azetaldehyd neben geringen Mengen von Formaldehyd und höhere Aldehyde gefunden. Hervorzuheben wäre noch, dass auch bei diesem Gasgemisch Kohlensäurebildung auftritt.

Zum Schluss mögen auch hier noch die Ergebnisse einiger Gasanalysen in tabellarischer Form angeführt werden:

	Ursprüngl. Gas-gemisch	Induktorium		Transformator	
Versuch Nr.		1	2	3	4
Stromverhältnisse	—	—	7800 V, 10 A.	7800 V. 9 A.	8000 V. 10 A.
Versuchsdauer	—	1h	1h	2h	14h
Kontraktion	—	6,4	3,3	7,5	36
CO	50,2	45,8	47,9	44,6	24,5
CH_4	49,2	46,3	47,88	45,33	36,83
N	0,6	0,3	0,42	0,27	0,67
CO_2	—	1,2	0,5	2,3	2
Verbrauch an CO	—	4,4	2,3	5,6	25
Verbrauch an CH_4	—	2,9	1,12	3,87	12,17
Verhältnis: verbrauchte CO : CH_4 zu gebildete CO_2	—	: 4,4 : 2,9 : 1 : 2	2,3 : 1,12 : 0,55	5,6 : 3,87 : 2,3	25 : 12,17 : 2

Wie ersichtlich, scheint hier also die Reaktion genau in derselben Weise zu verlaufen, wie es bei dem früher behandelten Gasgemisch, solange sich der Wasserstoff an der Reaktion nicht beteiligt hatte, der Fall war.

Literatur.

Brodie, Ann. d. Ch. 160 (270) [1873].

Berthelot, C. rend. 772 (131) [1900].

— C. rend. 609 (126) [1898].

— C. rend. 4042 (36) [1903].

Maquenne, Bull. chim. 306 (39) [1883].

Hemptinne, Bull. de l'Ac.-roy. de Belge 269 (34) [1897].

— Z. für phys. Ch. 25, 284 [1898].

— Bull. de l'Ac. roy. de Belge 547 (35) [1898].

Berthelot, Ann. de Phys. 464 (13) [4] [1903].

Losanitsch und Jovitschitsch, B. B. 135 (30) [1897].

Collie, Journ. of chem. soc. 1063 (79) [1901].

Löb, Z. f. El.-Ch. 3593 (37) [1904].

Diels und Wolf, B. B. 689 (1) [1906].